

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de nuevos fluidos caloportadores y de  
almacenamiento térmico y su compatibilidad con materiales  
de construcción en plantas termosolares**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

**María Teresa de Miguel Gamo**

DIRECTORES

**Francisco Javier Pérez Trujillo**

**Ricardo Díaz Martín**

**María Isabel Lasanta Carrasco**

Madrid

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ingeniería Química y de Materiales**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de nuevos fluidos caloportadores y de  
almacenamiento térmico y su compatibilidad con materiales  
de construcción en plantas termosolares**

*MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTADA POR:*

**María Teresa de Miguel Gamo**

*Bajo la dirección de los doctores:*

D. Francisco Javier Pérez Trujillo, D. Ricardo Díaz Martín y

Dña. María Isabel Lasanta Carrasco

Madrid, 2019





UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE  
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS  
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. María Teresa de Miguel Gamo,  
estudiante en el Programa de Doctorado en Química Avanzada,  
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de  
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y  
titulada:

Estudio de nuevos fluidos caloportadores y de almacenamiento térmico y su compatibilidad  
con materiales de construcción en plantas termosolares

y dirigida por: D. Francisco Javier Pérez Trujillo  
D. Ricardo Díaz Martín  
Dña. María Isabel Lasanta Carrasco

**DECLARO QUE:**

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 13 de septiembre de 2019

Fdo.:

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en  
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.





## ***Agradecimientos***

El desarrollo de una tesis es un proyecto a largo plazo en el que da tiempo a que numerosas personas participen del proceso, muchas veces sin ser conscientes. Por ello, no quiero dejar pasar la oportunidad de dar las gracias a todas ellas. Quizá no aparezca tu nombre en esta página, pero si alguna vez me ayudaste, me diste ánimos o me mostraste tu apoyo y comprensión, entonces, a ti también te estoy dando las GRACIAS.

De manera particular, quiero dar las gracias a Francisco Javier Pérez Trujillo, porque sin ninguna duda, sin él no habría sido posible esta tesis. Gracias, tanto por animarme a hacerla, como por todos los conocimientos que me has transmitido en este tiempo. Espero haber sido capaz de plasmar al menos una parte de ellos en esta tesis. A Ricardo Díaz Martín, gracias por aportar un aspecto tan importante como es el impacto medioambiental, también en las energías renovables. Gracias por tu apoyo y disponibilidad. A Isabel Lasanta la estaré eternamente agradecida por haber podido crecer y aprender a su lado. Gracias por ser tan generosa compartiendo tu tiempo y tu sabiduría.

Quiero dar las gracias al departamento de Ingeniería Química y de Materiales, y de manera especial al Grupo de Investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Entré a formar parte de él sin experiencia en investigación y sin saber si me gustaría. Muchos años, y muchos proyectos distintos después, aquí sigo, así que supieron enseñarme todo lo bonito y apasionante de esta área.

Isa, Gustavo, Andrea y Víctor merecen un apartado especial. Gracias por el día a día, por las risas, por la ayuda sin dudar, por las risas, por equilibrar cuando uno no puede más, por las risas. Sólo en vosotros he encontrado la más absoluta comprensión de lo que significa hacer una tesis.

Tengo que dar las gracias a los Centros de Apoyo a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid. Puedo decir que en ellos hay grandes profesionales siempre dispuestos a compartir sus conocimientos y aceptar cualquier reto. Gracias especialmente a Xabi Arroyo, del CAI de Técnicas Geológicas, por hacer suyos los problemas e involucrarse tanto y sobre todo, por hacerlo siempre con buen humor. Gracias también a Julián Velázquez y Nacho Carabias, del CAI de Difracción de Rayos X, por resolver todas mis dudas y facilitarme su ayuda siempre que se lo he pedido. Gracias a Esperanza Batuecas por ayudarme a entender todo el proceso del Análisis de Ciclo de Vida. Ha sido una suerte contar con tu experiencia.

Gracias, muy alto y muy fuerte, a mi familia, porque siempre, sin dudar, están ahí sin tener que pedirlo. Gracias por los ánimos y por compartir las alegrías. Gracias especialmente a mis padres y hermanos, porque su educación, su cariño y su apoyo constante han hecho de mí lo que soy hoy. No puedo olvidar darle las gracias especialmente a Pablo, que ha tenido la paciencia de leerse esta tesis y hacer que las erratas sean menos. Eso es, sin duda, amor de hermano.

A Félix, que me conoció ya embarcada en este proyecto, pero que no sabía lo que venía, gracias por la comprensión y sobre todo por la paciencia. Gracias también por la aportación artística, has hecho más bonita esta tesis.

Por último, pero no menos importante, gracias a mis amigos. Por suerte, son muchos como para nombrarlos uno a uno sin tener miedo a dejarme alguno. Gracias por comprender y perdonar mis ausencias y, sobre todo, gracias por los buenos ratos. Aquí termina una etapa y me siento afortunada sabiendo que estaréis en la siguiente.

*Cuando el objetivo te parezca difícil,  
no cambies de objetivo, busca un nuevo camino para llegar a él*

Confucio





---

## Índice de contenidos

---



## Índice de contenidos

Lista de acrónimos y abreviaturas .....	17
Resumen .....	21
Summary .....	25
1. Introducción.....	29
2. Fundamento teórico .....	37
2.1. Fundamentos de la generación de electricidad a partir de energía termosolar .....	37
2.1.1. Área de absorción y transporte de energía solar.....	39
2.1.2. Área de generación de electricidad .....	43
2.1.2.1. Ciclo Rankine .....	44
2.1.2.2. Ciclo Brayton .....	45
2.1.2.3. Ciclo Stirling.....	47
2.2. Tecnologías de concentración solar.....	48
2.2.1. Tecnología cilindro - parabólica .....	50
2.2.2. Tecnología Fresnel .....	54
2.2.3. Tecnología de disco Stirling.....	56
2.2.4. Tecnología de torre central.....	59
2.3. Sistemas de almacenamiento térmico en la tecnología termosolar .....	68
2.3.1. Almacenamiento en forma de calor sensible .....	70
2.3.1.1. Sistema de almacenamiento indirecto de dos tanques.....	72
2.3.1.2. Sistema de almacenamiento directo de dos tanques.....	75
2.3.2. Almacenamiento en forma de calor latente.....	76
2.3.3. Almacenamiento en forma de energía termoquímica.....	78
2.4. Propiedades de los fluidos para captación de calor y almacenamiento térmico .....	79
2.4.1. Temperatura de fusión y congelación .....	80
2.4.2. Estabilidad térmica.....	81
2.4.3. Densidad .....	82
2.4.4. Calor específico .....	82
2.4.5. Capacidad calorífica volumétrica y densidad energética.....	83
2.4.6. Viscosidad .....	85
2.5. Materiales de construcción para plantas termosolares de torre central .....	87
2.5.1. Aceros inoxidables .....	88
2.5.2. Aleaciones base níquel.....	92
2.5.3. Efecto de los aleantes en los aceros inoxidables y las aleaciones base níquel.....	93
2.6. Corrosión por sales fundidas. Carbonatos fundidos.....	95
2.6.1. Morfología de la corrosión en carbonatos fundidos.....	96
2.6.2. Mecanismo de corrosión en carbonatos fundidos .....	98
2.6.2.1. Corrosión en carbonatos fundidos vía iones peróxido ( $O_2^{2-}$ ) .....	100
2.6.2.2. Corrosión en carbonatos fundidos vía iones superóxido ( $O_2^-$ ).....	102
2.6.3. Impacto del equilibrio ácido - base en la corrosión en carbonatos fundidos.....	104
2.6.4. Impacto de los cationes alcalinos en la corrosión en carbonatos fundidos .....	106



2.6.5.	Corrosión de los principales elementos de las aleaciones en carbonatos fundidos ..	108
2.6.5.1.	Corrosión del hierro en carbonatos fundidos .....	108
2.6.5.2.	Corrosión del cromo en carbonatos fundidos .....	110
2.6.5.3.	Corrosión del níquel en carbonatos fundidos.....	111
2.6.6.	Impacto de las impurezas de los carbonatos en la corrosión .....	111
2.7.	Impacto medioambiental de las centrales termosolares .....	114
2.7.1.	Análisis de ciclo de vida.....	115
2.7.2.	Normativa relativa al análisis del ciclo de vida .....	116
2.7.3.	Metodología del análisis de ciclo de vida .....	117
3.	Estado del arte .....	121
3.1.	Estado de la tecnología de torre central y sus perspectivas.....	121
3.2.	Análisis de antecedentes de los carbonatos fundidos.....	124
3.3.	Propiedades físicas y térmicas de los carbonatos fundidos .....	137
3.3.1.	Temperatura de fusión y congelación .....	137
3.3.2.	Estabilidad térmica.....	141
3.3.3.	Densidad .....	142
3.3.4.	Calor específico .....	144
3.3.5.	Viscosidad .....	146
3.3.6.	Aditivos para mejorar las propiedades físicas y térmicas de las sales fundidas.....	149
3.4.	Materiales de construcción para plantas termosolares de nueva generación.....	151
3.4.1.	Acero HR3C .....	152
3.4.2.	Acero Sanicro 28 .....	153
3.4.3.	Aleación Inconel® 617 .....	154
3.4.4.	Aleación Inconel® 625 .....	155
3.4.5.	Acero 316L .....	157
3.4.6.	Acero 310 .....	158
3.4.7.	Acero 347 .....	159
3.4.8.	Acero 321 .....	161
4.	Objetivos y novedad de la investigación.....	165
4.1.	Línea de investigación de fluidos .....	166
4.2.	Línea de investigación de materiales.....	166
4.3.	Novedad de la investigación .....	167
5.	Procedimiento experimental y computacional.....	173
5.1.	Estudio de fluidos para captación y almacenamiento de energía en la tecnología termosolar de torre central .....	175
5.1.1.	Preparación de la mezcla ternaria de carbonatos y las mezclas aditivadas .....	175
5.1.1.1.	Pretratamiento de la mezcla ternaria de carbonatos y las mezclas aditivadas ..	178
5.1.2.	Determinación de la temperatura de fusión y congelación .....	179
5.1.2.1.	Fundamento del método: calorimetría diferencial de barrido .....	179
5.1.2.2.	Procedimiento de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido .....	184
5.1.3.	Determinación de la estabilidad térmica .....	186

5.1.3.1.	Fundamento del método: termogravimetría.....	186
5.1.3.2.	Procedimiento de los ensayos termogravimétricos .....	190
5.1.4.	Determinación de la densidad .....	192
5.1.4.1.	Fundamento del método: picnometría.....	192
5.1.4.2.	Procedimiento de los ensayos de determinación de la densidad .....	193
5.1.5.	Determinación del calor específico.....	195
5.1.5.1.	Fundamento del método: calorimetría de barrido diferencial modulada.....	195
5.1.5.2.	Procedimiento de los ensayos calorimetría de barrido diferencial modulada ...	199
5.1.6.	Determinación de la viscosidad .....	200
5.1.6.1.	Fundamento del método: método rotacional .....	200
5.1.6.1.	Procedimiento de los ensayos de determinación de la viscosidad.....	205
5.2.	Estudio de compatibilidad de materiales con carbonatos fundidos a alta temperatura ...	207
5.2.1.	Definición de los materiales de estudio.....	207
5.2.2.	Preparación de los materiales para los ensayos de corrosión.....	207
5.2.3.	Ensayos de corrosión: gravimetría.....	208
5.2.4.	Análisis microestructural. Microscopía electrónica de barrido .....	210
5.2.4.1.	Fundamento del método: microscopía electrónica de barrido .....	210
5.2.4.1.	Procedimiento de la caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido .....	213
5.2.5.	Identificación de los productos de corrosión. Difracción de rayos X.....	216
5.2.5.1.	Fundamento del método: difracción de rayos X.....	216
5.2.5.2.	Procedimiento de la identificación de los productos de corrosión mediante difracción de rayos X.....	218
5.3.	Estudio del impacto ambiental de los fluidos para captación y almacenamiento de energía	219
5.3.1.	Herramientas informáticas utilizadas para el desarrollo del análisis de ciclo de vida	219
5.3.2.	Metodología del análisis de ciclo de vida .....	219
5.3.2.1.	Definición del objetivo y alcance del ACV.....	220
5.3.2.2.	Análisis de inventario del ACV .....	224
5.3.2.3.	Evaluación del impacto del ACV.....	231
5.3.2.4.	Interpretación de los resultados del ACV .....	234
6.	Resultados y discusión .....	237
6.1.	Caracterización de las propiedades físicas y térmicas del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos. ....	237
6.1.1.	Temperatura de fusión y congelación del ETCA .....	238
6.1.2.	Temperatura de degradación del ETCA .....	246
6.1.3.	Densidad del ETCA .....	254
6.1.4.	Calor específico del ETCA.....	257
6.1.5.	Capacidad calorífica volumétrica y densidad energética del ETCA.....	261
6.1.6.	Viscosidad dinámica del ETCA.....	264
6.1.7.	Viscosidad cinemática del ETCA.....	266
6.1.8.	Evaluación del impacto medioambiental del ETCA. Análisis del ciclo de vida.....	268
6.1.8.1.	Demanda de energía acumulada (DEA) del ETCA .....	272
6.1.8.2.	Agotamiento de los recursos hídricos (ARH) del ETCA .....	275

6.1.8.3.	Cambio Climático (CC) del ETCA.....	276
6.1.8.4.	Comparativa del impacto ambiental del ETCA y la Sal Solar .....	276
6.2.	Estudio de compatibilidad de materiales con el ETCA en las condiciones de operación de plantas de torre central de nueva generación. Influencia de la temperatura.....	278
6.2.1.	Evaluación preliminar de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel a distintas temperaturas en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos (ETCA).....	279
6.2.1.1.	Evaluación de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C .....	279
6.2.1.1.1.	Análisis gravimétrico de los aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C .....	279
6.2.1.1.2.	Análisis microestructural de la aleación 5%Fe -23%Cr-58%Ni (Inconel 625) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C .....	282
6.2.1.1.3.	Análisis microestructural de la aleación 3%Fe -24%Cr-45%Ni (Inconel 617) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C .....	287
6.2.1.1.4.	Análisis microestructural de la aleación 37%Fe -25%Cr-30%Ni (Sanicro 28) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C .....	289
6.2.1.1.5.	Análisis microestructural de la aleación 51%Fe-24%Cr-20%Ni (HR3C) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C .....	292
6.2.1.1.6.	Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de los aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C.....	297
6.2.1.2.	Evaluación de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C .....	300
6.2.1.2.1.	Análisis gravimétrico de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C .....	300
6.2.1.2.2.	Análisis microestructural de la aleación 5%Fe -23%Cr-58%Ni (Inconel 625) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C .....	303
6.2.1.2.3.	Análisis microestructural de la aleación 3%Fe-24%Cr-45%Ni (Inconel 617) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C .....	308
6.2.1.2.4.	Análisis microestructural de la aleación 37%Fe-30%Ni-25%Cr (Sanicro 28) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C .....	312
6.2.1.2.5.	Análisis microestructural de la aleación 51%Fe – 20%Ni-24%Cr (HR3C) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C .....	315
6.2.1.2.6.	Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de las aleaciones Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C.....	319
6.2.1.3.	Evaluación de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 700 °C .....	321
6.2.1.3.1.	Análisis gravimétrico de los aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C .....	321
6.2.1.3.2.	Análisis microestructural de la aleación 37%Fe-25%Cr-30%Ni (Sanicro 28) y 51%Fe-24%Cr-20%Ni (HR3C) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 700 °C.....	326
6.2.1.3.3.	Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de los aceros Fe-Cr-Ni (HR3C y Sanicro 28) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 700 °C.....	331
6.2.1.4.	Discusión y conclusiones de la evaluación preliminar de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 700 °C, 750 °C y 800 °C.....	333

6.2.2. Estudio de corrosión de larga duración de aceros Fe-Cr-Ni en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos .....	342
6.2.2.1. Estudio de larga duración de la corrosión de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C.....	343
6.2.2.1.1. Análisis gravimétrico de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C.....	344
6.2.2.1.2. Análisis microestructural de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C .....	345
6.2.2.1.3. Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C .....	352
6.2.2.2. Estudio de larga duración de la corrosión de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C.....	354
6.2.2.2.1. Análisis gravimétrico de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C.....	355
6.2.2.2.2. Análisis microestructural de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C .....	357
6.2.2.2.3. Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C.....	365
6.2.2.3. Discusión y conclusiones del estudio de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos .....	366
6.3. Desarrollo de nuevos fluidos para captación y almacenamiento de energía en la tecnología termosolar de torre central .....	372
6.3.1. Estudio de adiciones al eutéctico de carbonatos para reducir su punto de fusión. Desarrollo de nuevas formulaciones .....	372
6.3.1.1. ETCA + 5%Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	373
6.3.1.2. ETCA + 5%NaNO <sub>3</sub> .....	374
6.3.1.3. ETCA + 1,5%Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	375
6.3.2. Temperatura de fusión y congelación de las nuevas formulaciones.....	376
6.3.3. Temperatura de degradación de las nuevas formulaciones.....	380
6.3.4. Densidad de las nuevas formulaciones.....	382
6.3.5. Calor específico de las nuevas formulaciones .....	386
6.3.6. Capacidad calorífica volumétrica y densidad energética de las nuevas formulaciones.....	391
6.3.7. Viscosidad dinámica de las nuevas formulaciones .....	395
6.3.8. Viscosidad cinemática de las nuevas formulaciones .....	399
6.3.9. Estudio comparativo del carácter corrosivo de las nuevas formulaciones.....	401
6.3.9.1.1. Análisis gravimétrico del acero 310 en contacto con los fluidos ETCA + 5%Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ETCA + 5%NaNO <sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> durante 2000 horas a 700 °C.....	402
6.3.9.1.2. Análisis microestructural del acero 310 en contacto con los fluidos ETCA + 5%Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ETCA + 5%NaNO <sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> durante 2000 horas a 700 °C.....	405
6.3.10. Evaluación medioambiental de las nuevas formulaciones. Análisis de ciclo de vida .	414
6.3.10.1. Demanda de energía acumulada (DEA) de las nuevas formulaciones.....	415



6.3.10.2.	Agotamiento de los recursos hídricos (ARH) de las nuevas formulaciones.....	417
6.3.10.3.	Cambio Climático (CC) de las nuevas formulaciones .....	419
6.3.10.4.	Comparativa global del impacto ambiental del ETCA y las nuevas formulaciones.....	420
7.	Conclusiones .....	423
7.1.	Línea de investigación de fluidos .....	423
7.1.1.	Caracterización de las propiedades físicas y térmicas del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos. ....	423
7.1.2.	Desarrollo de nuevos fluidos para captación y almacenamiento de energía en la tecnología termosolar de torre.....	425
7.2.	Línea de investigación de materiales.....	427
8.	Referencias bibliográficas .....	433

## Lista de acrónimos y abreviaturas

Tabla 1. Tabla de acrónimos y abreviaturas

Acrónimo	Significado
ACV	Análisis de ciclo de vida
ARH	Agotamiento de los recursos hídricos
CC	Cambio climático
CCP	Concentradores Cilindro Parabólicos
CSP	<i>Concentrating Solar Power</i> (Energía solar de concentración)
DE	Densidad energética
DEA	Demanda de energía acumulada
DNI	<i>Direct Normal Irradiation</i> (Radiación normal directa)
DRX	Difracción de rayos X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetría diferencial de barrido)
DSG	<i>Direct Steam Generation</i> (Generación directa de vapor)
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectrometer</i> (Espectrometría de energía dispersiva de rayos X)
EICV	Evaluación de Inventario de Ciclo de Vida
ER	Energías Renovables
ESTELA	<i>European Solar Thermal Electricity Association</i> (Asociación española de energía termoeléctrica)
ETCA	Eutético Ternario de Carbonatos Alcalinos
FECYT	Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología
HTF	<i>Heat Transfer Fluid</i> (Fluido caloportador)
IEA	<i>International Energy Agency</i> (Agencia Internacional de la Energía)
ICV	Inventario de Ciclo de Vida

Tabla 2. Tabla de acrónimos y abreviaturas (Continuación)

Acrónimo	Significado
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> (Panel Intergubernamental sobre el cambio climático)
IRENA	<i>International Renewable Energy Agency</i> (Agencia Internacional de Energías Renovables)
ISO	<i>International Standardization Organism</i> (Organismo internacional de estandarización)
LCOE	<i>Levelized Cost of Energy</i> (Coste nivelado de la energía)
MCFC	<i>Molten Carbonates Fuel Cells</i> (Pilas de combustible de carbonatos fundidos)
MDSC	<i>Modulated Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetría diferencial de barrido modulado)
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i> (Laboratorio Nacional de Energías Renovable)
O&M	Operación y Mantenimiento
PCM	<i>Phase Change Material</i> (Materiales de cambio de fase)
SAM	<i>System Advisor Model</i> (Software de simulación de energías renovables)
SEGS	<i>Solar Energy Generation System</i> (Sistema de generación de energía solar)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia electrónica de barrido)
TES	<i>Thermal Energy Storage</i> (Sistema de almacenamiento térmico)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Termogravimetría)
UE	Unión Europea

---

## Resumen

---





## **Estudio de nuevos fluidos caloportadores y de almacenamiento térmico y su compatibilidad con materiales de construcción en plantas termosolares**

La implantación de energías renovables es una de las medidas de mayor relevancia en la lucha contra el cambio climático. La energía termosolar se encuentra entre las tecnologías que mayor potencial de desarrollo presenta, pero, para hacerla más competitiva, es necesario aumentar su eficiencia. Para ello, una de las principales estrategias consiste en aumentar la temperatura de operación desde los 565 °C actuales a valores por encima de los 650 °C. A día de hoy, este nivel de temperaturas sólo es posible implementarlo en la termosolar de torre central; por ello, las investigaciones de nuevos fluidos que permitan trabajar en esas condiciones, están centrados en esta tecnología.

De acuerdo con esto, esta investigación tiene dos líneas diferenciadas, una centrada en evaluar y desarrollar nuevos fluidos que permitan un aumento significativo de la temperatura de operación y una segunda en la que se analizan materiales estructurales capaces de resistir las condiciones de operación asociadas a estos nuevos fluidos.

La línea de investigación de fluidos se centró en la caracterización física y térmica de la mezcla eutéctica de carbonatos de composición 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y en la búsqueda de aditivos que redujeran la temperatura de fusión de esta formulación. También se estudió por primera vez el impacto medioambiental asociado a estos carbonatos.

Mediante técnicas de análisis térmico, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría, se determinaron las temperaturas de fusión, congelación y degradación del eutéctico de carbonatos, así como el calor específico y la densidad energética. La densidad se midió adaptando la picnometría a las condiciones de estudio y la viscosidad mediante reometría rotacional. Una de las principales aportaciones de esta tesis es que, en base a los resultados experimentales, se proponen expresiones para el cálculo de todas las propiedades con la temperatura. Los resultados indicaron que la mezcla de carbonatos 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  permitiría su utilización hasta temperaturas de 800 °C y que sus propiedades térmicas, especialmente la densidad energética, supone una gran mejora con respecto a la Sal Solar utilizada actualmente (1192 MJ/m<sup>3</sup> frente a 835 MJ/m<sup>3</sup>). Las propiedades físicas, densidad y viscosidad, mostraron valores adecuados para su utilización en las plantas termosolares actuales. La principal desventaja del eutéctico de carbonatos es su temperatura de fusión, ya que supera los 400 °C. Con el objetivo de disminuirla, se estudió el impacto de adiciones de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en el rango del 1% al 25%. Las adiciones sobre

la mezcla 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  que provocaron una mayor reducción de la temperatura de fusión fueron: 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 5%  $\text{NaNO}_3$  y 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Los tres nuevos fluidos cuaternarios fueron caracterizados física y térmicamente de la misma manera que la mezcla base sin adiciones. Los resultados mostraron que la estabilidad de los nuevos fluidos disminuía como efecto de las adiciones. A pesar de esto, las mezclas con adiciones del 5%  $\text{NaNO}_3$  y 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  resultaron ser más eficientes energéticamente que la mezcla base cuando se plantea su utilización en plantas termosolares que trabajen a 650 °C y 700 °C respectivamente.

El impacto medioambiental de todos los fluidos fue analizado mediante la herramienta de análisis de ciclo de vida (ACV) y comparado con la Sal Solar. Los resultados indicaron que el uso de los carbonatos reduce el consumo de energía y las emisiones de gases contaminantes en comparación con la Sal Solar. Sin embargo, los carbonatos conllevan un mayor consumo de recursos hídricos.

La línea de investigación de materiales se centró, en una primera fase, en determinar qué tipo de aleaciones, aceros austeníticos o base níquel, eran más adecuados para trabajar con la mezcla de carbonatos y acotar la temperatura máxima de utilización, considerando el fenómeno de la corrosión. Las técnicas utilizadas fueron: gravimetría, microscopía electrónica de barrido, análisis elemental por EDX e identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X.

Los resultados de esta primera etapa desaconsejaron completamente la utilización de aleaciones base níquel; sin embargo, mostraron resultados prometedores para los aceros austeníticos con porcentajes en peso de hierro superiores al 50%, y de cromo y níquel en torno al 25% y 20% respectivamente. La temperatura óptima de utilización del eutéctico 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , desde el punto de vista de los materiales, resultó ser de 700 °C. En una segunda fase, y teniendo en cuenta la temperatura definida, se estudió el impacto del contenido de hierro, cromo y níquel en los mecanismos de corrosión. Los resultados permitieron descartar la utilización de aceros con contenidos en cromo y níquel inferiores al 20% y 15% respectivamente. Los aceros comerciales, HR3C y AISI 310, con tasas de corrosión inferiores a 100  $\mu\text{m}/\text{año}$ , mostraron resistencia a la corrosión suficiente como para trabajar con la mezcla ternaria de carbonatos.

Los resultados de la investigación mostraron que la implantación de la mezcla 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , combinada con la utilización de aceros austeníticos con contenidos del 55% de hierro, 25% de cromo y 20% de níquel, permitiría aumentar la temperatura de operación de la tecnología termosolar hasta los 700 °C. Esto llevaría asociado un aumento potencial del 20% en la generación eléctrica de las plantas termosolares de torre central.

---

## Summary

---



## **Study of new heat transfer and thermal storage fluids and their compatibility with construction materials in Concentrating Solar Power plants**

Renewable energies are one of the most relevant measures against climate change. Among them, Concentrating Solar Power (CSP) shows great potential but, in order to reduce the costs and achieve higher competitiveness, it is critical to improve its efficiency. To this end, the most accepted strategy is to increase the current operating temperature from 565 ° C to values above 650 ° C. Nowadays, this level of temperature is only possible in CSP plants with central tower design; therefore, investigations on new fluids are focused on this technology.

Accordingly, this work was structured in two different but interconnected research lines. First line was focused on the evaluation and development of new heat transfer and thermal storage fluids that enable a significant increase in operating temperature. Second research line was aimed at identifying construction materials capable of withstanding the operating conditions associated to these new fluids.

Fluids research line was based on the physical and thermal characterization of the ternary carbonate eutectic, 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Additionally, various additives were assessed to reduce the melting point of this carbonate-based mixture. This investigation is also the first studying the environmental impact of the carbonate salts.

Thermal properties of the mixture 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , specifically melting and freezing point, degradation temperature, specific heat and energy density, were measured by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. Density was determined by an adapted method based in pycnometry. Dynamic and cinematic viscosity were measured by a rotational rheometer. One of the main contributions of this thesis is that, based on the experimental results, temperature dependant equations are proposed for all the thermal and physical properties. Results showed that carbonate mixture 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  could be operated until 800 °C. Its thermal properties, especially energy density, showed a great improvement when compared to the currently used fluid, Solar Salt, (1192 MJ / m<sup>3</sup> compared to 835 MJ / m<sup>3</sup>).

Physical properties, density and viscosity, showed suitable values for being used in the current thermal plants. The main disadvantage of the ternary carbonate eutectic mixture is its high melting point, 409 °C. Aiming at decreasing it, additions of  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , in the range from 1% to 25%, were studied. The greatest melting temperature reduction was achieved by the following additions: 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 5%  $\text{NaNO}_3$  and 1.5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . The three new quaternary mixtures were

characterized physically and thermally in the same manner that the ternary carbonate eutectic without additions. Results showed additions reduced the stability of the fluids. Despite this, the mixtures with additions of 5%  $\text{NaNO}_3$  and 1.5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  were found to be more energy efficient than the base fluid when used in CSP plants working at 650 °C and 700 °C, respectively.

Life Cycle Assessment (LCA) was the tool selected to analyse the environmental impact of fluids. Results were compared to those from Solar Salt. The LCA outcomes indicated that the use of carbonates reduces energy consumption and greenhouse emissions when compared to Solar Salt. However, their fabrication process implies a higher consumption of water resources.

In a first stage, materials research line was focused on determining what kind of alloys, nickel-based or austenitic steels, were more suitable for being used in contact with carbonate mixtures. Alloys were tested in the temperature range from 700 °C to 800 °C. The maximum operating temperature was determined from the corrosion point of view. Characterization techniques used were gravimetry, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray diffraction (XRD).

Results from the first stage fully advised against the use of nickel-based alloys and showed promising results for austenitic steels with weight percentages in iron above 50% and chromium and nickel around 25% and 20% respectively. The optimum operating temperature of the eutectic 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  was found to be 700 °C, from the standpoint of materials corrosion. In a second stage, the impact of iron, nickel and chromium content on the corrosion mechanism was evaluated. Results discarded steels with chromium and nickel concentrations below 20% and 15%, respectively. Commercial steels, HR3C and AISI 310, showed values of corrosion rate below 100 microns/year, which makes them potentially suitable for their use in contact with the ternary carbonate mixture.

The main finding from this research shows that the implementation of the mixture 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , combined with the use of austenitic steels with contents of 55% in iron, 25% in chromium and 20% in nickel, would allow rising the operating temperature of CSP technology until 700 °C. This improvement would potentially increase the power generation of central tower plants in 20%.

---

# CAPÍTULO 1

## Introducción

---





## 1. Introducción

El acuerdo de París, es el primer acuerdo vinculante mundial de lucha contra el cambio climático. En él han participado 195 países y entró en vigor en noviembre de 2016 tras la firma de la Unión Europea. Con esta firma se cumplió la condición de que lo ratificaran más de 55 partes que sumaran más del 55% de las emisiones de gases de efecto invernadero. El acuerdo establece un plan de acción cuyo objetivo primordial es que a finales del siglo XXI la subida de temperatura del planeta no supere los 2°C con respecto a los niveles preindustriales. Uno de los compromisos fijados durante su elaboración es relativo a las emisiones de gases de efecto invernadero, estableciendo que se alcance un valor máximo en el menor tiempo posible y a partir de ahí se produzcan reducciones progresivamente apoyándose en los mejores criterios científicos y tecnológicos disponibles [1].

La comunidad científica relaciona directamente el calentamiento global del planeta, con la acumulación de gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, principalmente) en la atmósfera [2]. La explicación se basa en que estos gases forman una barrera que evita que las radiaciones infrarrojas que emite la Tierra al calentarse salgan a la atmósfera y que, por el contrario, éstas se redirijan de nuevo a la superficie terrestre [3, 4]. Se estima que para no superar el aumento de temperatura de 2°C que se ha establecido como límite crítico, la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera debe mantenerse por debajo de 450 ppm [5]. Actualmente las concentraciones registradas a mediados de 2019 nos sitúan en 411 ppm, y los históricos de los últimos años indican un aumento de aproximadamente 2 ppm anuales [6]. Esto significa que si no se implementan cambios considerables respecto al impacto que el hombre está ejerciendo sobre el planeta, en menos de 20 años estaremos en una situación de calentamiento de la tierra en la cual, las consecuencias a día de hoy no se pueden predecir ni estimar [4].

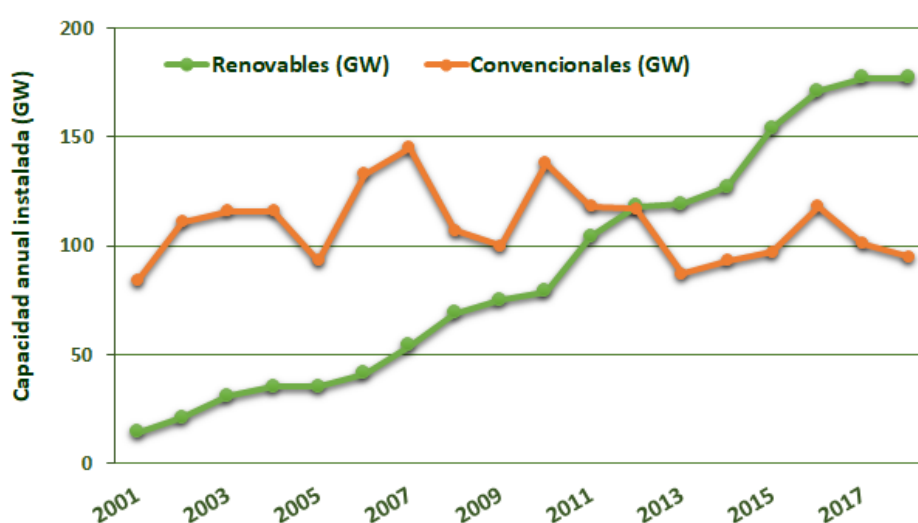
Para afrontar la reducción de gases de efecto invernadero, una de las principales medidas establecidas por todos los países en sus planes de acción, es incrementar la participación de las energías renovables (ER) en el mix energético. Por ejemplo, desde la entrada en vigor del Protocolo de Kioto en 2005, la Unión Europea (UE) ha mantenido en su hoja de ruta el compromiso de un aumento progresivo del uso de energía de fuentes renovables de forma paralela a la reducción de sus emisiones de impacto en el calentamiento global. Los compromisos establecidos durante los próximos periodos son los siguientes:

- Compromiso 2020 [7]
  - 20 % del consumo de energía total procederá de Energías Renovables.
  - 20 % reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (respecto a niveles de 1990).

- Compromiso 2030 [8]
  - 27 % del consumo de energía total procederá de Energías Renovables.
  - 40 % de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (respecto a niveles de 1990).
- Compromiso 2050 [9, 10]
  - 100% de la electricidad provendrá de fuentes renovables o bien de fuentes de bajas emisiones.
  - 80% de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (respecto a niveles de 1990).

El último informe de seguimiento presentado por la UE en 2019 (con datos hasta 2017) muestra que el porcentaje de energías renovables en el consumo europeo energético era del 17,52 % [11]. Desde que entró en vigor el protocolo de Kioto en 2005, el crecimiento del consumo de energías limpias ha sido de 0,83 %/año de media. Teniendo en cuenta que el consumo energético mundial crece año tras año [12], para alcanzar los compromisos establecidos en los próximos periodos, sería necesario un ritmo de crecimiento superior, lo que conlleva la implantación de nuevos proyectos de energías renovables y un aumento de su eficiencia energética que haga menores y por tanto más rentables las inversiones necesarias.

El año 2012, como se puede ver en la *Figura 1*, fue el primer año en que la capacidad de nuevas instalaciones de energías renovables superó a las nuevas de fuentes convencionales. A partir de ese momento y hasta el día de hoy, la tendencia se ha mantenido.



*Figura 1. Evolución a nivel mundial de la capacidad energética instalada anualmente respecto a su fuente convencional o renovable. Fuente: IRENA, IEA [12-14]*

La *Figura 2*, sin embargo, muestra que aún queda mucho camino por recorrer hasta alcanzar un mundo en el que la energía que consumimos sea 100% renovable. Esto implica que existe una gran necesidad de desarrollo de las distintas tecnologías renovables y, lo que es más importante, hay un gran potencial aún no aprovechado para ello.

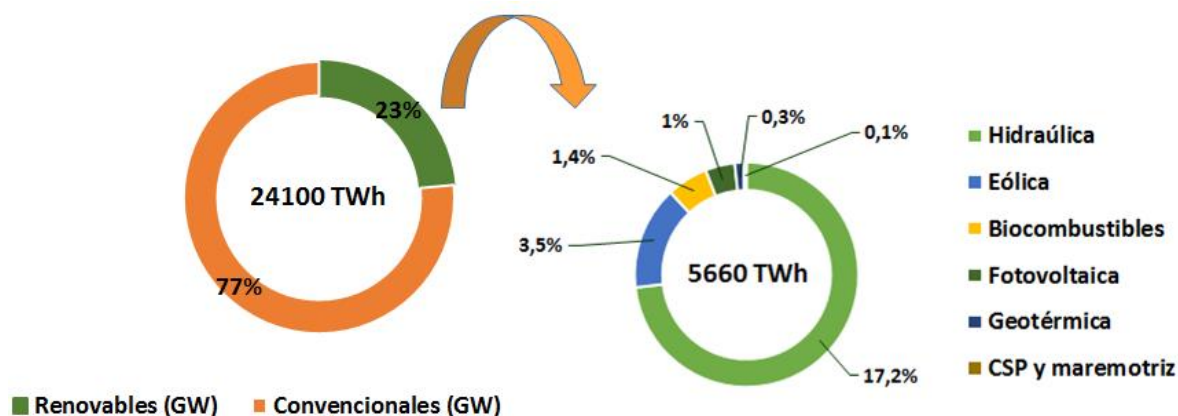


Figura 2. Distribución de la producción eléctrica mundial en 2015 por fuentes convencionales y renovables y su desglose por tecnologías. Fuente: IRENA [12]

Este es el caso de la energía solar de concentración o CSP por sus siglas en inglés (“*Concentrating Solar Power*”). Como se muestra en la *Figura 3*, la radiación solar que incide sobre la superficie terrestre cada año es aproximadamente 10.000 veces la demanda de energía primaria del planeta [15]. Aunque, al igual que pasa con los recursos fósiles, esta energía no es aprovechable al 100% con los recursos tecnológicos desarrollados a día de hoy, el dato da idea de la gran capacidad desaprovechada de la que disponemos.

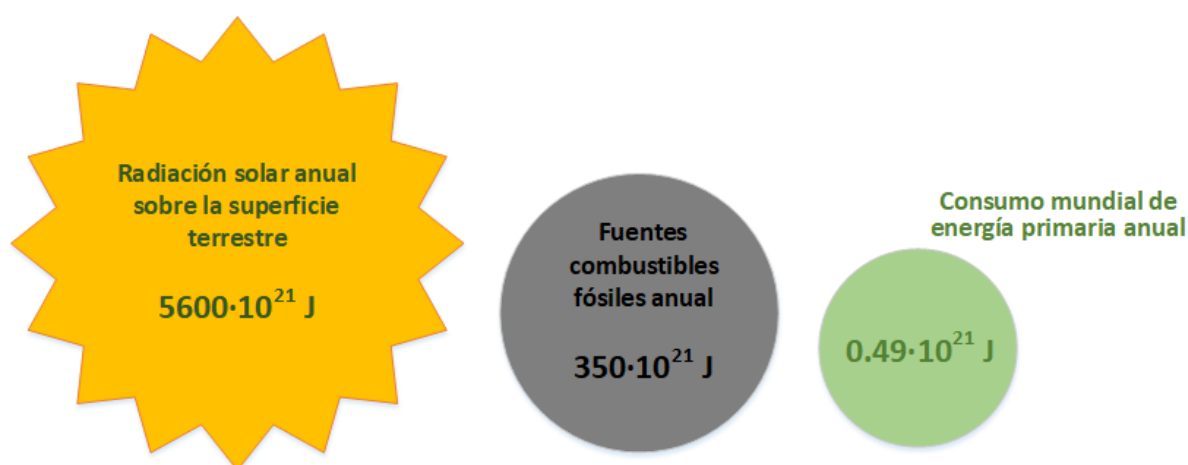


Figura 3. Radiación solar incidente sobre la Tierra al año en relación con las reservas de fuentes fósiles y el consumo energético anual del planeta. Fuente: DLR [15]

La energía solar de concentración, también denominada termosolar, es una tecnología que tiene la capacidad potencial de sustituir a las plantas convencionales de gran producción eléctrica. Mientras que las instalaciones eólicas y fotovoltaicas tienen como una de sus ventajas la producción distribuida y pueden por tanto destinarse a cubrir demandas domésticas, la termosolar, instalada en zonas de alta radiación solar permite asegurar grandes producciones de electricidad que puede ser transportada, igual que se hace convencionalmente, hasta los puntos de consumo. Por otro lado, la termosolar es la única energía renovable que tiene desarrollado un sistema de almacenamiento comercial de alta capacidad que la hace gestionable, es decir, que puede abastecer en función de la demanda superando así la principal desventaja de las tecnologías renovables más desarrolladas [16].

El funcionamiento más común de una planta termosolar se basa en concentrar la radiación solar sobre un fluido de manera que éste la absorbe y es capaz de transportarla en forma de energía térmica hasta que la transfiere para producir vapor de agua que mueve una turbina y produce finalmente electricidad.

Las primeras plantas termosolares se instalaron en la década de 1980 en California (EEUU). La primera fue *Solar One* instalada en 1982 [17, 18] como un proyecto a medio camino entre la demostración y la producción comercial [16, 19]. Tras este proyecto y entre los años 1984 y 1991, se construyó en el desierto de Mojave (EEUU) el proyecto denominado SEGS (*"Solar Energy Generation System"*). Esta instalación está constituida por 9 plantas independientes de tecnología cilindro parabólica, su potencia instalada de 354 MW, permite la utilización complementaria de gas natural como combustible hasta un máximo de producción del 25%. Tras más de 25 años en operación, SEGS sigue generando más 800 GWh al año, presenta una disponibilidad de producción superior al 99% y es el más claro ejemplo de la madurez y fiabilidad de esta tecnología [17]. Hasta 2014 fue la planta termosolar de mayor capacidad instalada del mundo quedando relegada a un segundo lugar por Ivanpah (Desierto de Nevada, EEUU) con una capacidad instalada de 392 MW distribuida en tres torres centrales [20].

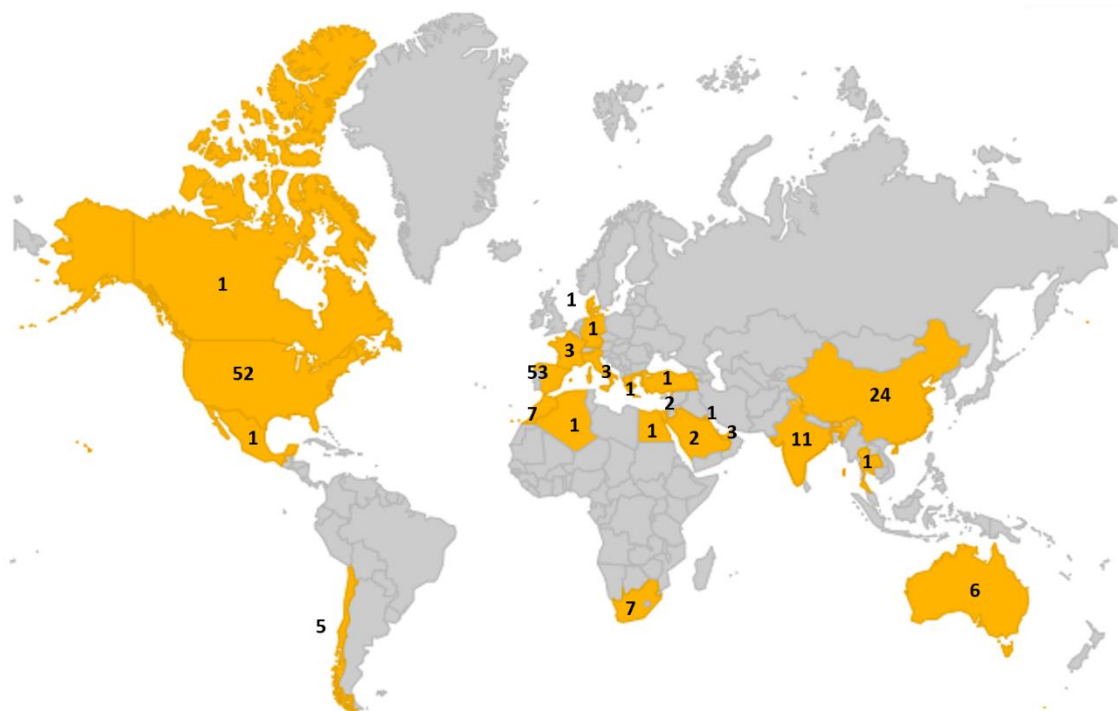
Tabla 3. Capacidad instalada y en construcción a nivel mundial de plantas termosolares por tecnologías. Fuente [16, 21]

Tecnología	Nº de plantas	Capacidad instalada (MW)	Producción anual (Gwh)	Capacidad en construcción en 2018 (MW)
Cilindro - parabólica	73	4115	10000	2103
Torre Central	10	497	1300	1657
Fresnel	8	179	350	221

La termosolar ha experimentado su gran crecimiento desde el año 2006 hasta la actualidad, poniéndose en operación más de 4000 MW [16, 17, 22]. A mediados de 2019 había 94 plantas CSP operativas en todo el mundo con una capacidad instalada de algo más de 5000 MW [23], su distribución por tecnologías se puede ver en la *Tabla 3*.

A principios de 2015, el 95% de las centrales instaladas y operativas utilizaban la tecnología cilindro-parabólica [16, 19, 24], sin embargo tan sólo tres años después, a finales de 2018 encontramos que este porcentaje disminuye hasta el 80%. Esto es debido a la importante penetración de la tecnología de torre, que ha sido seleccionada para algunos de los proyectos de mayor capacidad instalados en los últimos años [21, 23, 25].

A comienzos de 2019 el mercado termosolar en el mundo tenía una capacidad de 6920 MWe, de estos, 5120 MWe se encuentran actualmente en operación mientras que los 1800 MWe restantes están en construcción [23, 26]. En la *Figura 4* se puede ver la distribución a nivel mundial de las plantas termosolares en operación y en fase de construcción.



*Figura 4. Distribución mundial de las plantas termosolares. Fuente: NREL [23]*

Con las informaciones que se van haciendo públicas poco a poco, se estima que alrededor de 9000 MWe se encuentran en otras fases de desarrollo más tempranas (adjudicación, ingeniería, desarrollo, etc.) [23]. Estos datos dan idea del importante crecimiento que está experimentando la tecnología termosolar.

Para tener una participación crítica en el sector eléctrico, la tecnología termosolar precisa disminuir sus costes de producción eléctrica. El coste nivelado de la electricidad o LCOE por sus siglas en inglés (*“Levelized Cost Of Electricity”*) es un parámetro económico que permite comparar el precio de la electricidad generada a partir de las distintas fuentes de generación. El LCOE valora el coste de generar una unidad de electricidad, un kilovatio hora (kWh) por ejemplo, teniendo en cuenta todos los gastos que se generan en una instalación, desde su construcción hasta el final de su vida útil [27]. Este coste no siempre coincide con el precio de venta de la electricidad, ya que este depende de otras variables como el mercado de combustibles, políticas medioambientales, etc. Sin embargo, es un parámetro crítico para evaluar el grado de desarrollo de las tecnologías renovables en comparación con las convencionales, históricamente más baratas.

Aunque existe una gran variación dependiendo del país y del momento en que las plantas entraron en operación, podemos indicar que en 2010 el LCOE de la electricidad termosolar se encontraban en el rango de 25 – 29 c€/kWh mientras que las previsiones para 2020 lo sitúan entre 10 – 14 c€/kWh, lo que supone una reducción del 50% en un periodo de tan sólo una década.

Para seguir la tendencia de reducción de precios, entre otras acciones, se está investigando de manera intensiva aumentar la temperatura de operación desde los 550 °C – 565 °C que alcanza a día de hoy [25], hasta valores en el rango de 650°C – 800 °C [28-30]. Esto, actualmente, no parece posible en la tecnología cilindro-parabólica. Debido a su diseño, un aumento de temperatura tan pronunciado lleva asociado un aumento exponencial de las pérdidas energéticas. Por otro lado, ese nivel de temperaturas tiene también un gran impacto en la resistencia al estrés mecánico y térmico de los materiales, lo que conllevaría grandes problemas en los sistemas de seguimiento de la tecnología [19, 31]. Por ello, los esfuerzos en la investigación de nuevos fluidos que permitan trabajar a altas temperaturas (por encima de 650 °C) están centradas en la tecnología de torre central [21, 26, 32, 33].

Por otro lado, para poder alcanzar estas condiciones de operación, es necesario identificar materiales que sean capaces de resistir tanto las altas temperaturas como el efecto corrosivo de las nuevas mezclas que se revelen como adecuadas para actuar como fluido caloportador y de almacenamiento térmico [26, 29].

Este estudio de tesis tiene por objetivo hacer una aportación a estos dos aspectos clave: evaluar y desarrollar nuevos fluidos que permitan un aumento significativo de la temperatura de operación de las plantas termosolares de torre central y estudiar materiales de construcción capaces de resistir las nuevas condiciones de operación asociadas a estos fluidos.

---

# CAPÍTULO 2

## Fundamento teórico

---





## 2. Fundamento teórico

En este apartado se va a introducir el fundamento del aprovechamiento de la radiación solar mediante la tecnología termosolar. Se van a explicar en detalle las características de los distintos tipos de plantas, así como las posibilidades de almacenamiento de energía que permiten.

En una segunda parte se definen las propiedades físicas y térmicas más críticas de un fluido cuando se le considera candidato para ser utilizado como medio de transporte y/o de almacenamiento en las plantas termosolares.

A continuación, se hace una introducción general relativa a las aleaciones que se utilizan comúnmente como materiales de construcción en las plantas CSP. El fluido base propuesto en esta tesis para ser utilizado en una próxima generación de plantas termosolares de torre, ha sido una mezcla carbonatos fundidos. Por ello, se introduce una sección para explicar los mecanismos de corrosión que se producen en este tipo de sales fundidas.

Por último, se explica el procedimiento a seguir para llevar a cabo un análisis de ciclo de vida (ACV) que es la herramienta mediante la cual se va a evaluar el impacto medioambiental que llevan asociados los fluidos estudiados y desarrollados en esta tesis.

### 2.1. Fundamentos de la generación de electricidad a partir de energía termosolar

Las centrales termosolares son plantas de producción de energía eléctrica cuyo funcionamiento final es similar al de las plantas térmicas de carbón, de gas e incluso nucleares. El fundamento de la producción de electricidad se encuentra en la captación de energía térmica del Sol para, a partir de ésta, generar vapor de agua con el que mover una turbina que a su vez acciona un alternador. Este último elemento genera la electricidad y ésta se vierte a la red.

La diferencia fundamental con otras plantas de producción de energía eléctrica se encuentra en la forma en que se genera el calor para la producción de vapor de agua. Mientras que en el caso de plantas convencionales éste se obtiene a través de la quema de un combustible fósil, o a través de la fusión/fisión en el caso de la nuclear, en las plantas termosolares se aprovecha la energía del Sol concentrando la radiación solar de manera que el calor pasa a un fluido que lo transporta a muy alta temperatura y posteriormente lo transfiere al agua para la producción de vapor.

Para que la tecnología termosolar sea rentable, es decir económicamente competitiva frente al resto de fuentes de energía, es necesario, en primer lugar, que la zona en que se explote supere unos ciertos valores de radiación solar directa, denominada comúnmente por sus siglas en inglés,

DNI (*Direct Normal Irradiation*). El valor mínimo que suele considerar es de 2000 kWh/m<sup>2</sup>/año o 5 kWh/m<sup>2</sup>/día [27, 34, 35].

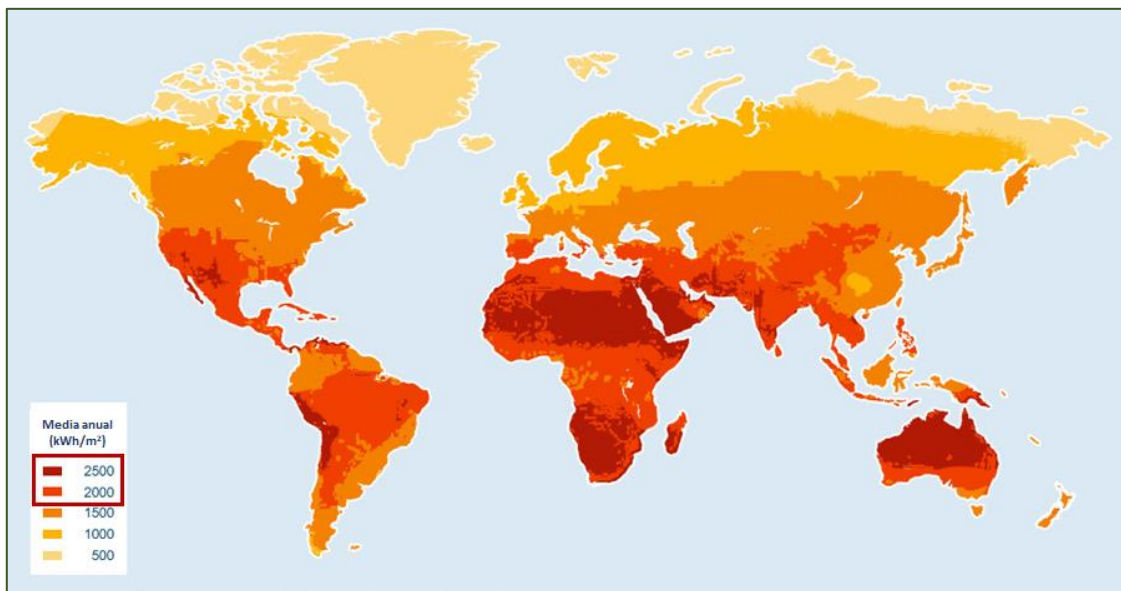


Figura 5. Mapa mundial de radiación solar directa. Fuente: IRENA [14]

Alcanzar estos valores de DNI no supone un problema ya que, como se puede ver en la *Figura 5*, existe una extensa superficie terrestre en la que se cumple esta condición. El potencial energético que tienen los países que se encuentran en lo que se denomina “cinturón solar” (zona alrededor del ecuador terrestre) supera en gran manera sus necesidades de abastecimiento por lo que incluso podría llegarse a implementar redes de distribución que permitieran el uso de esta energía en otros lugares más desfavorables para el aprovechamiento solar [22, 36].

La producción de energía termosolar tiene cuatro elementos principales que encontramos en todas las plantas independientemente de la tecnología, éstos son: elemento concentrador de energía, elemento receptor de esa radiación concentrada, medio de transporte de la misma y un elemento de conversión de energía térmica a energía eléctrica. En el caso de que la planta disponga de almacenamiento, habrá también un elemento para dicho fin. De forma general, en una planta termosolar sin almacenamiento térmico, estos elementos se distribuyen en dos áreas diferenciadas: el área de absorción y transporte y el área de generación eléctrica.

En la *Figura 6* se puede ver un esquema de la distribución de una planta termosolar en las dos áreas de absorción y transporte y de generación eléctrica, así como la forma en que se distribuyen los elementos definidos entre las dos zonas.

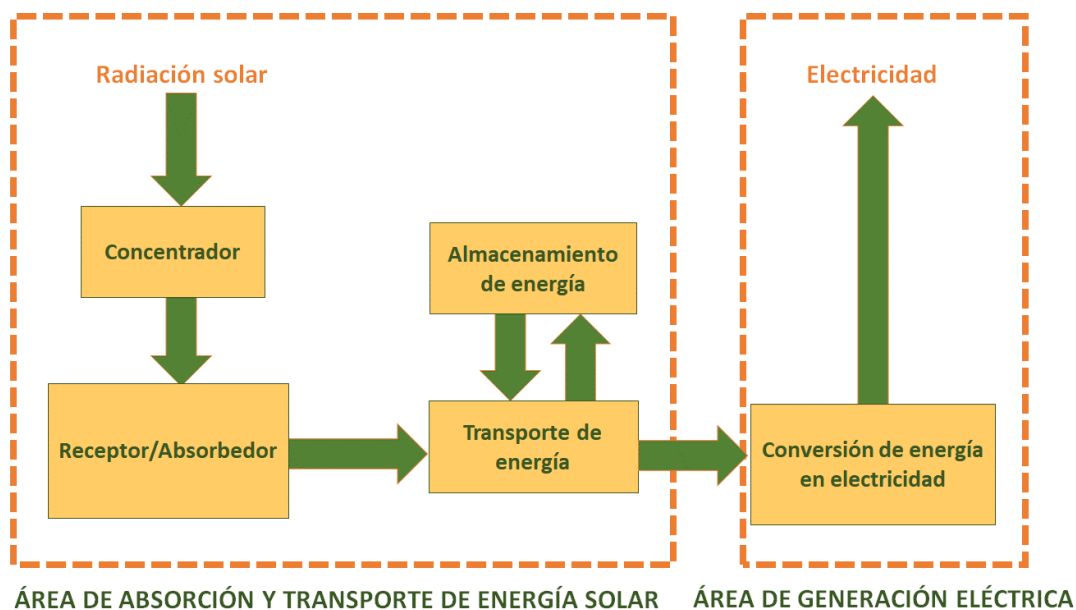


Figura 6. Representación esquemática de los principales elementos de una planta termosolar.

### 2.1.1. Área de absorción y transporte de energía solar

En el área de absorción de radiación solar, cualquiera que sea la tecnología termosolar, existe un elemento colector o concentrador que refleja y concentra la radiación solar sobre la superficie de un elemento absorbedor, también denominado receptor, que en consecuencia se calienta. En el interior del receptor, ese calor calienta un fluido que actúa como vector de energía transportándola. Cuando el fluido es agua, directamente se generará vapor, si el fluido es otro, éste generalmente se utiliza para generar vapor en una etapa posterior.

La radiación solar que llega a la parte exterior de la atmósfera de la Tierra se puede considerar constante a lo largo del tiempo, a la cantidad de radiación por unidad de superficie se la denomina Constante Solar y tiene un valor de  $1353 \text{ W/m}^2$ , con una variación máxima de  $\pm 3\%$  dependiendo de la distancia Sol – Tierra al recorrer esta última su órbita elíptica alrededor del Sol [37]. Una vez que la radiación incide en la atmósfera se producen tres fenómenos: absorción, en el que distintos componentes de la atmósfera van absorbiendo parte de la radiación incidente (por ejemplo, la mayor parte de la radiación ultravioleta). Este fenómeno comprende aproximadamente un 52% de toda la radiación que alcanza la Tierra. El segundo fenómeno es la reflexión, debido a que la atmósfera directamente refleja aproximadamente un 20%. Por último, se produce la dispersión por la que una parte de la radiación (28%) es desviada de su trayectoria al interponerse en su camino partículas en suspensión, moléculas, nubes, etc. Parte de esa radiación desviada, alrededor de un 6%, no alcanzará nunca la superficie terrestre, mientras que otra parte (22%) sí llega a alcanzar la

Tierra como radiación difusa. La *Figura 7* muestra esquemáticamente el balance de la radiación que incide en la superficie terrestre, así como los fenómenos que se producen.

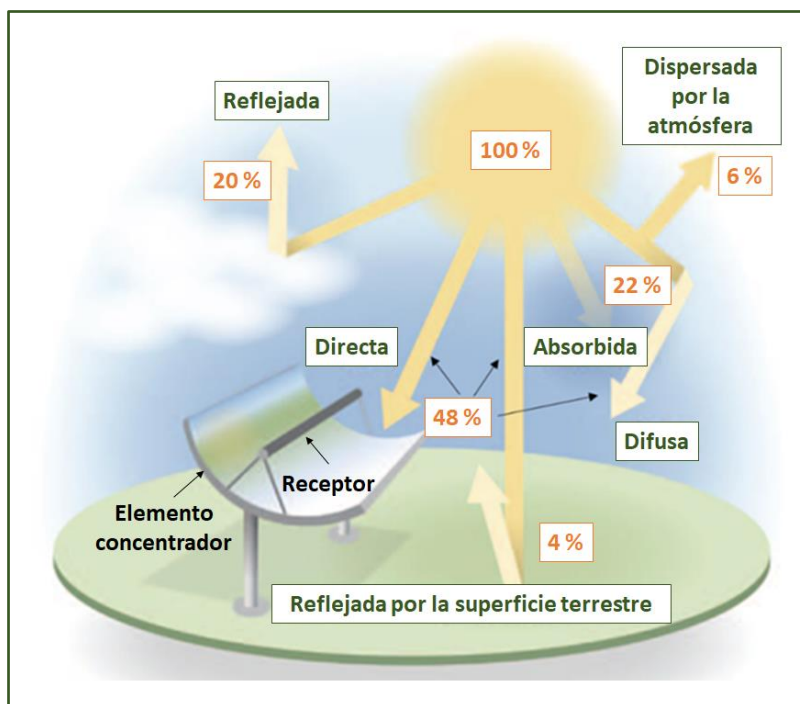


Figura 7. Balance de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre. Fuente: [38]

La tecnología termosolar sólo puede aprovechar la radiación directa incidente, que es la que llega en línea recta desde el Sol, por lo que la difusa no conlleva ningún interés en nuestro caso. Esta radiación es el parámetro DNI que se definió anteriormente. Generalmente se representa mediante la letra  $G$  y en el sistema internacional se mide en  $\text{W/m}^2$ , aunque es también muy común encontrarlo en  $\text{kWh/m}^2/\text{año}$  o  $\text{kWh/m}^2/\text{día}$ . Como se muestra en la *Figura 4*, dependiendo de la zona geográfica, este parámetro varía entre 500 y 2500  $\text{kWh/m}^2/\text{año}$ .

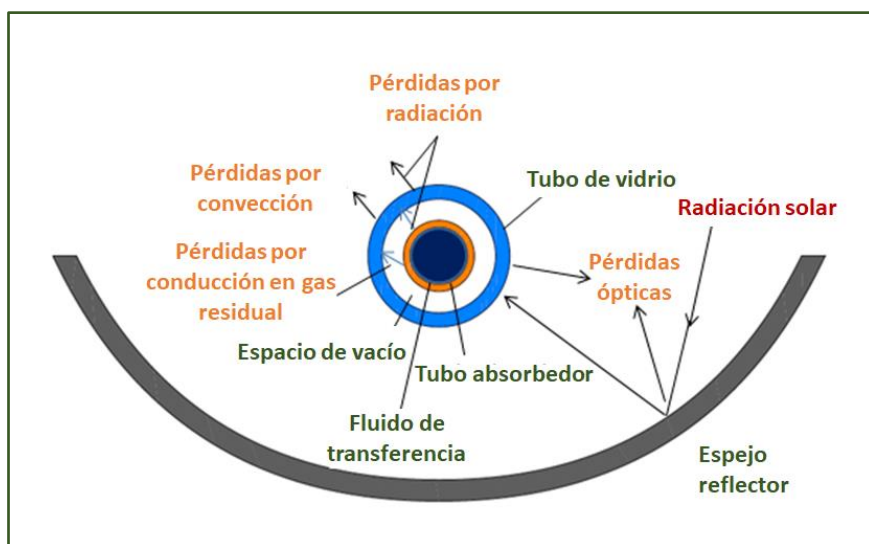
Los cimientos de la tecnología CSP se encuentran en la capacidad de concentrar esa radiación directa, y este, es el papel fundamental de los elementos concentradores. Esta concentración, como se puede ver en la *Ecuación 1*, se cuantifica mediante el parámetro *ratio de concentración* ( $C_o$ ) que relaciona la radiación que incide sobre la superficie del elemento absorbedor (receptor) y la radiación que incide sobre la superficie del elemento concentrador [39].

$$C_o = \frac{G_r}{G} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:  $C_o$  es la razón o ratio de concentración,  $G_r$  es la radiación concentrada que incide sobre el receptor y  $G$  es la radiación directa normal o DNI.

El ratio de concentración varía enormemente de una tecnología comercial a otra, tomando valores menores de 100 en las que menor ratio de concentración presentan y alcanzando valores de hasta 4000 en las que maximizan este parámetro [40].

En el receptor se produce la transferencia de la radiación concentrada al fluido caloportador que actúa como un vector energético. Este fluido es el encargado de transportar la energía solar y transferirla en una etapa posterior para su conversión en electricidad. La *Figura 8* muestra un esquema de un tipo de absorbedor donde, en verde, se pueden ver los distintos elementos que atraviesa la energía antes de alcanzar el fluido de transferencia así como los distintos focos de pérdidas (en color naranja).



*Figura 8. Esquema de los elementos presentes en un elemento absorbedor y sus distintas fuentes de pérdidas de energía.*

Como se ve en la *Figura 8*, el elemento absorbedor tiene también asociadas pérdidas de energía que hace que la radiación concentrada no sea transferida en su totalidad al fluido caloportador.

Estas pérdidas tienen su origen en distintos focos:

- Reflexión: una parte de la radiación incidente sobre el elemento absorbedor será reflejada, especialmente si se utiliza cristal para la fabricación de este elemento. Para reducir este factor se aplican distintos recubrimientos antirreflectantes, que permiten mitigar este efecto, pero no anularlo completamente [39].
- Radiación: el absorbedor, al igual que cualquier cuerpo, emite una cierta cantidad de energía proporcional a la cuarta potencia de la temperatura a la que se encuentra. Este

tipo de energía no necesita ningún medio para propagarse y por tanto puede emitirse también en el vacío [41]. Esta pérdida de energía se cuantifica mediante la *Ecuación 2*.

$$Q_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T_{abs}^4 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:  $\varepsilon$  es la emisividad del material del elemento del absorbedor y tiene un valor entre 0 y 1,  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann que tiene un valor de  $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ ,  $A$  es la superficie del elemento del absorbedor y  $T_{abs}$  es la temperatura absoluta, en grados Kelvin, de la superficie del elemento del absorbedor.

- Conducción: la conducción es un mecanismo de transferencia de calor que se produce tanto en sólidos como en líquidos y gases. El mecanismo se puede entender como una transferencia entre partículas que tienen una mayor cantidad de energía a otras con menor contenido energético, por lo que la energía calorífica fluye de la zona que se encuentra a mayor temperatura a la de menor. Esta transferencia es directamente proporcional a la diferencia de temperaturas, a la superficie del elemento y a la conductividad térmica que es una propiedad intrínseca a cada material. Las pérdidas de calor conducción se cuantifican mediante la *Ecuación 3*:

$$Q_{cond} = k \cdot A \cdot (T_{abs} - T_{amb}) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:  $k$  es la conductividad térmica del material del elemento del receptor o absorbedor,  $A$  es el área del elemento del receptor o absorbedor,  $T_{abs}$  es la temperatura del elemento del absorbedor y  $T_{amb}$  es la temperatura del entorno del elemento.

- Convección: es un mecanismo de transferencia de calor que se produce en líquidos y gases. Las pérdidas de calor por convección en el absorbedor se producen como una transferencia de calor entre la superficie del absorbedor al aire circundante. Para cuantificar las pérdidas por convección, como se puede ver en la *Ecuación 4*, es necesario tener en cuenta la diferencia de temperaturas entre el elemento absorbedor y el aire, el área del elemento absorbedor y el coeficiente de transferencia de calor. Este parámetro engloba características tanto del fluido como de la superficie del sólido que actúa como fuente de calor, y se determina experimentalmente.

$$Q_{conv} = h \cdot A \cdot (T_{abs} - T_{amb}) \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:  $h$  es el coeficiente de transferencia de calor por convección,  $A$  es el área del elemento del absorbedor,  $T_{\text{abs}}$  es la temperatura de la superficie del elemento del absorbedor en contacto con el aire y  $T_{\text{amb}}$  es la temperatura del aire alrededor del elemento.

Las pérdidas por convección son muy difíciles de cuantificar, existen correlaciones semi-empíricas basadas en el número adimensional de Nusselt muy utilizadas en el estudio teórico de la fluidodinámica, sin embargo, su aplicación en el área termosolar ha mostrado exactitudes que no superan el 20%. A día de hoy se han desarrollado potentes herramientas de simulación fluidodinámica que proporcionan modelos bastante fiables, sin embargo, cuando realmente se considera necesario cuantificar de forma más precisa éstas pérdidas, es más sencillo determinar las pérdidas globales y las producidas por otros mecanismos y por diferencia estimar las debidas a la convección [39].

Como se ha comentado anteriormente, en el interior del absorbedor/receptor se encuentra el fluido caloportador, que es el que absorbe la energía resultante una vez que la radiación solar ha sido concentrada sobre el receptor y ha atravesado sus elementos externos. Este fluido, dependiendo del tipo de planta termosolar, transfiere directamente su energía para la conversión en energía eléctrica (sistemas directos) o funciona tan sólo como medio transporte. En este caso, existe una segunda etapa en la que se transfiere la energía a otro fluido (sistema indirecto), siendo este último el que entra en el área de generación de electricidad.

Ambos sistemas tienen asociadas pérdidas de energía debidas al rozamiento del fluido durante su circulación. En los sistemas indirectos, además, habrá pérdidas de calor en la etapa de transferencia de calor de un fluido a otro. Es importante tener todas estas pérdidas de energía en cuenta a la hora de determinar la eficiencia global de una instalación termosolar.

### ***2.1.2. Área de generación de electricidad***

En el área de generación de electricidad, se lleva a cabo la transformación de la energía a través de un ciclo de potencia. En las plantas termosolares encontramos principales tres ciclos termodinámicos. El ciclo de Rankine es el que se utiliza siempre que la energía solar se emplea en generar vapor de agua. El ciclo de Brayton es en el que se basan las turbinas de gas y que podemos encontrar en algunas plantas termosolares híbridadas con otros tipos de combustibles. Este ciclo está cobrando una gran importancia en los últimos años, ya que se está estudiando la viabilidad de utilizar  $\text{CO}_2$  supercrítico como fluido de generación eléctrica [21]. Y por último el ciclo Stirling, en el

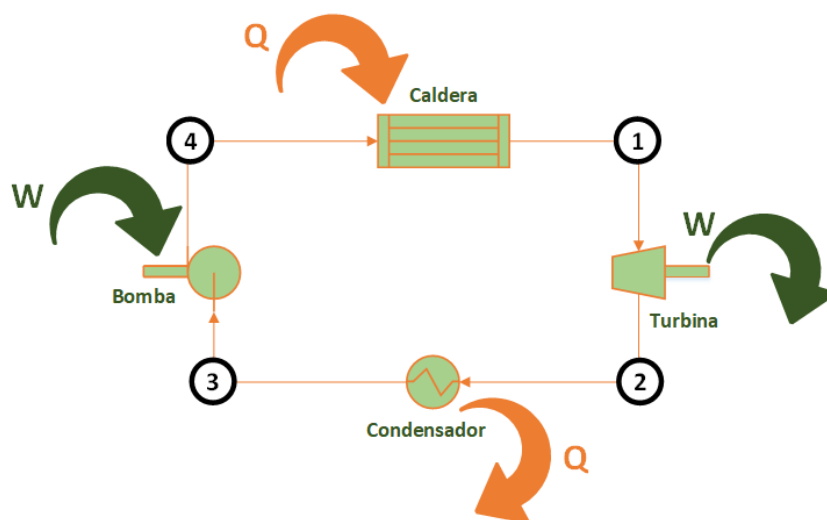


que se basa una tecnología termosolar concreta denominada Disco Stirling. A continuación, se explican de manera simplificada los tres ciclos.

### 2.1.2.1. Ciclo Rankine

Los ciclos de potencia basados en vapor son aquellos en los que se aprovecha la presión y temperatura del vapor para generar energía mecánica y en última instancia electricidad. Todas las plantas convencionales que generan electricidad a través de la quema de combustibles fósiles están basadas en este ciclo. Por otro lado, las principales plantas termosolares comerciales también siguen este ciclo, con la peculiaridad de que la fuente de calor inicial que calienta el vapor no son los gases de la combustión sino la energía solar.

Un ciclo Rankine involucra los equipos que aparecen en la *Figura 9*. La turbina es el equipo donde se produce la transformación de la energía contenida en el vapor en energía mecánica. En una etapa posterior, la energía mecánica es convertida en electricidad mediante un generador. En la turbina, por tanto, el sistema realiza un trabajo que se traduce en el movimiento de los álabes. Desde el punto de vista termodinámico lo que se produce es la expansión isentrópica del vapor (Etapa 1 – 2). Este pasa de la presión a la que se encontraba en la caldera hasta la presión del condensador. En esta etapa el vapor se enfría desde la temperatura máxima del ciclo ( $T_c$ ) hasta la mínima ( $T_f$ ).



*Figura 9. Diagrama de bloques del ciclo de Rankine en el área de generación de vapor de una planta de generación eléctrica.*

Al condensador llega el vapor exhausto y se condensa hasta su estado líquido. El calor residual sale del sistema a un sistema de refrigeración. El proceso termodinámico que se produce en el

condensador es la liberación de calor a presión constante (Etapa 2 – 3). El vapor, en el condensador, transmite su calor residual al agua del circuito de refrigeración, obteniéndose al final agua líquida. El agua de la etapa anterior es comprimida isentrópicamente en la bomba hasta la presión de la caldera (Etapa 3 – 4). En esta etapa es necesario aportar trabajo sobre el sistema. La caldera es el equipo de intercambio de calor donde una fuente de calor externo aporta energía al vapor del ciclo. Esta fuente de calor se corresponde con los gases de combustión en las plantas convencionales y con la radiación solar en el caso de las termosolares. El agua que llega a la caldera desde el condensador está en estado subsaturado, por lo que inicialmente se calienta hasta el punto de saturación en el que comienza a evaporarse. En la caldera se aporta calor al fluido a presión constante, de manera que evapora toda el agua procedente de la bomba y se alcanzan las condiciones de entrada a la turbina (Etapa 4 – 1) iniciándose de nuevo el ciclo.

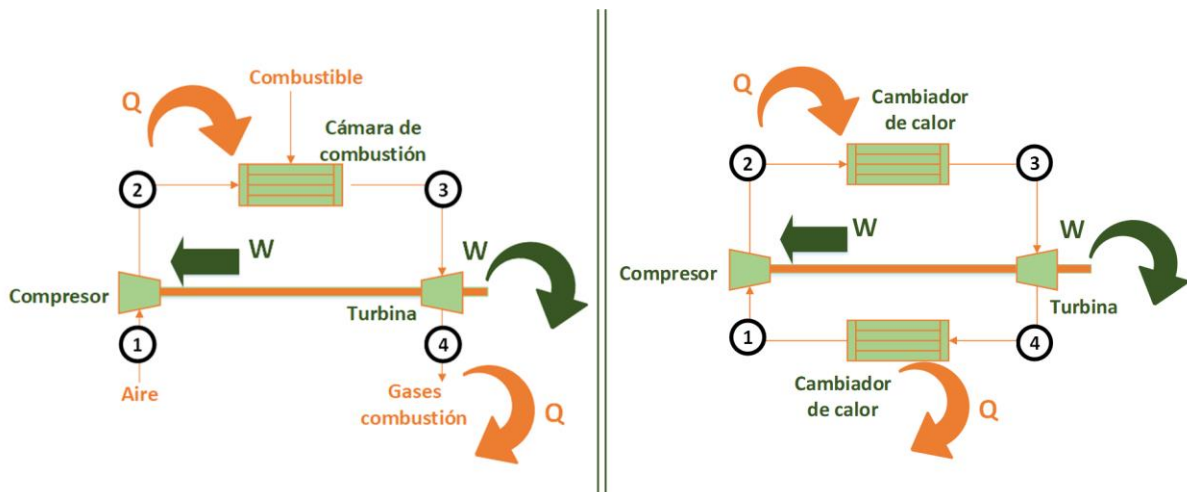
Existen modos de aumentar la eficiencia del ciclo de Rankine y todos ellos pasan por aumentar la temperatura a la que el calor es transferido al agua en la caldera o bien disminuir la temperatura a la que el vapor libera calor en el condensador. Cualquiera de estas acciones tiene como resultado el aumento del salto entálpico en la turbina, y, por tanto, ésta es capaz de producir una mayor cantidad de trabajo que se traduce en una mayor producción eléctrica de la planta. Dos de los principales mecanismos que se implementan en las plantas de producción eléctrica para lograr estos aumentos de eficiencia son el sobrecalentamiento del vapor a la entrada de la turbina y el recalentamiento del vapor entre etapas de expansión en la turbina [42].

### *2.1.2.2. Ciclo Brayton*

El ciclo Brayton es uno de los ciclos más utilizados en la industria energética ya que es la base del funcionamiento de las turbinas de gas. En la tecnología termosolar encontramos este tipo de turbinas en las plantas híbridas. Las plantas termosolares híbridas constan de una parte puramente termosolar que puede funcionar con independencia de la turbina de gas y una segunda área de combustión donde está integrada la turbina de gas. Esta combinación permite el funcionamiento de la planta las 24 horas del día, ya que durante los periodos soleados se genera electricidad mediante la planta termosolar propiamente dicha y durante la noche y/o días nublados es posible la quema de combustibles y el accionamiento de la turbina de gas. Por otro lado, el calor residual de los gases de combustión se puede aprovechar para calentar el fluido de almacenamiento de la planta termosolar en caso que disponga de ello, o para el calentamiento del fluido caloportador. Este fluido calentado con los gases de combustión sigue a continuación su paso normal por la planta generando vapor y accionando la turbina de vapor asociada.

Actualmente se está investigando intensivamente la integración del ciclo Brayton en una nueva generación de plantas termosolares en la que el fluido del ciclo sería  $\text{CO}_2$  supercrítico. Este nuevo diseño de la tecnología CSP requiere fluidos caloportadores y de almacenamiento que puedan trabajar a temperaturas por encima de los  $650\text{ }^\circ\text{C}$  [21, 43-45]. En este punto es donde esta tesis pretende aportar información relevante y desarrollar nuevos fluidos que, además de aumentar el rendimiento de las plantas basadas en el ciclo Rankine, puedan ser integrados en las nuevas instalaciones que integren el ciclo Brayton en el área de generación eléctrica.

El ciclo de Brayton puede ser utilizado en ciclo abierto o en ciclo cerrado. En los ciclos combinados y plantas termosolares híbridas, lo más común es que se lleve a cabo en abierto. Ante la integración del  $\text{CO}_2$  supercrítico en una nueva generación de plantas termosolares, el ciclo de Brayton se produciría en ciclo cerrado. [42, 46]. En la *Figura 10* se muestran ambas disposiciones.



*Figura 10. Diagramas de bloques del ciclo de Brayton en ciclo abierto (izquierda) y en ciclo cerrado (derecha).*

Tanto en ciclo abierto como en cerrado, las etapas son las siguientes:

**Etapas 1 - 2: compresión isentrópica.** En el caso del ciclo abierto, se alimenta aire del ambiente al compresor y se comprime hasta la presión de entrada de la turbina. En ciclo cerrado, el fluido del circuito frío procedente de la salida de la turbina y enfriado en el cambiador de calor entra en el compresor y se comprime hasta la presión del segundo cambiador de calor y de entrada a la turbina de gas.

**Etapas 2 - 3: aporte de calor al sistema a presión constante.** En ciclo abierto, esta etapa sucede en la cámara de combustión donde se alimenta el combustible y el aire procedente del compresor. Dentro se generan los gases de combustión a alta temperatura. En ciclo cerrado, los gases de combustión se generan en una cámara de combustión independiente (no representada en el

diagrama de la *Figura 10*) y se ponen en contacto con el gas del circuito en el cambiador de calor hasta alcanzar la temperatura de diseño.

Etapa 3 - 4: expansión isentrópica. En ambos ciclos, el gas del circuito (gases de combustión en el caso de ciclo abierto) se expande en la turbina generando un trabajo. Una parte de este trabajo es empleado en el compresor, lo que disminuye el trabajo neto de la turbina.

Etapa 4 - 1: liberación de calor a presión constante. En ciclo abierto los gases de combustión son liberados al ambiente. En el caso que se trate de un ciclo combinado o una hibridación en una planta termosolar, antes de liberarse, el calor residual de los gases es aprovechado bien para generar vapor, bien para calentar alguno de los fluidos (caloportador y/o de almacenamiento) involucrados en la planta termosolar. En circuito cerrado, los gases salen de la turbina a la presión del cambiador de calor donde se enfrían mediante un sistema de refrigeración hasta alcanzar las condiciones de entrada al compresor.

Igual que ocurría en el ciclo Rankine, una planta basada en un ciclo Brayton está sujeta a determinadas irreversibilidades. Éstas son debidas a pérdidas de calor y presión debidas tanto al fluido como al compresor y a la turbina. Esto hace que la eficiencia neta del sistema sea menor que la teórica y deben realizarse los cálculos pertinentes durante el diseño de la misma [42].

#### *2.1.2.3. Ciclo Stirling*

El ciclo Stirling, al igual que los ciclos explicados hasta ahora está basado en la transformación de energía térmica en energía mecánica. De igual manera, un fluido, concretamente un gas, es comprimido a baja temperatura y expandido a alta temperatura y dado que la expansión a alta temperatura genera un trabajo mayor que el necesario para la compresión a baja temperatura, el resultado neto del ciclo es la producción de un trabajo mecánico a partir de la energía térmica [42]. En el área de la termosolar, como veremos posteriormente, encontramos que este ciclo es la base de una de las principales tecnologías.

El ciclo consiste en cuatro etapas, que se explican a continuación y se muestran esquemáticamente en la *Figura 11*.

Etapa 1 - 2: compresión isoterma. El gas libera calor a baja temperatura ( $T_f$ ).

Etapa 2 - 3: absorción de calor por parte del sistema en condiciones isocóricas. El gas aumenta su temperatura manteniendo su volumen constante.

Etapa 3 - 4: expansión isoterma. El gas absorbe calor a la mayor temperatura del ciclo ( $T_c$ ).

Etapa 4 - 1: liberación de calor del gas a volumen constante.

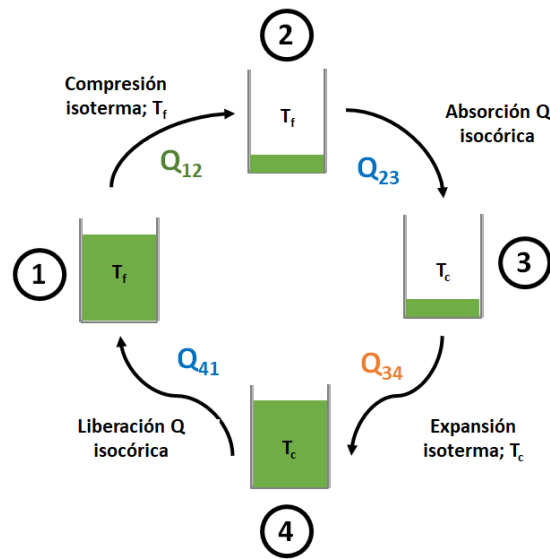


Figura 11. Esquema de las etapas de un ciclo Stirling.

Se puede afirmar que, de forma general e independientemente de la tecnología, la eficiencia de la conversión radiación solar – electricidad de una planta termosolar es el producto de las eficiencias de todos los elementos que componen la instalación y de los procesos que en ellos se producen. Esto se ve reflejado en la *Ecuación 5*.

$$\eta_{CSP} = \eta_{concentrador} \cdot \eta_{receptor} \cdot \eta_{transporte} \cdot \eta_{almacenamiento} \cdot \eta_{conversión} \quad \text{Ecuación 5}$$

Dependiendo de la tecnología, la eficiencia global de conversión radiación solar - electricidad varía, pero en la actualidad, en ningún caso supera el 29% [40].

Una vez definidas de forma general las distintas áreas y procesos intrínsecos a la termosolar, se van a explicar de manera específica las características de estas áreas en las distintas tecnologías.

## 2.2. Tecnologías de concentración solar

Las distintas tecnologías de concentración de la radiación solar utilizadas en las plantas termosolares se pueden clasificar en dos grandes grupos: las que concentran la radiación solar a lo largo de una línea y las que la concentran en un punto, y pertenecientes a ellas encontramos principalmente cuatro tecnologías [17, 47, 48]. La *Figura 12* y *Figura 13* muestran, respectivamente, esta clasificación, así como un esquema de los elementos diferenciadores de cada tecnología.

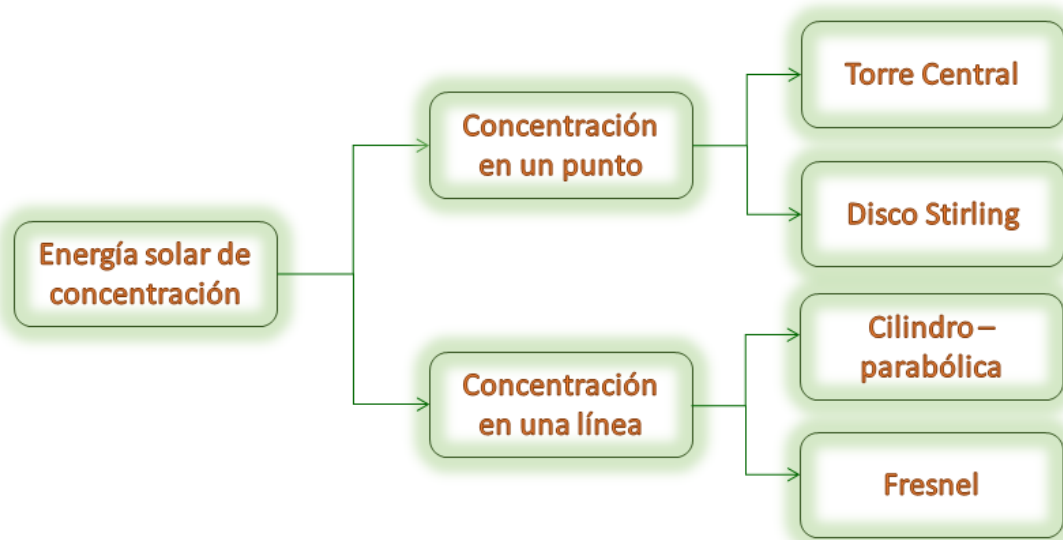


Figura 12. Clasificación de las tecnologías comerciales de concentración solar

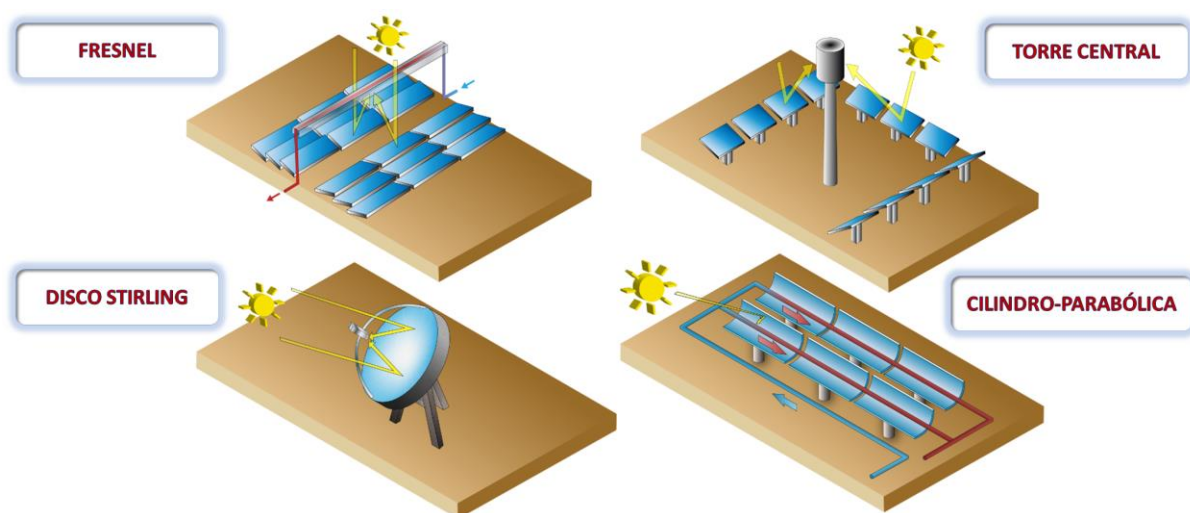


Figura 13. Esquema de los elementos clave de las tecnologías termosolares comerciales

### 2.2.1. Tecnología cilindro - parabólica

El principal elemento diferenciador de esta tecnología son los espejos reflectores con forma parabólica que concentran la radiación a lo largo de un tubo situado en el foco de la parábola. Por el interior de este tubo circula el fluido caloportador que transporta la radiación solar absorbida en forma de calor.

En una planta cilindro-parabólica, a cada conjunto formado por un espejo parabólico, un tubo absorbedor y la estructura soporte y de seguimiento solar se le denomina módulo. Los módulos se van colocando en línea hasta alcanzar una longitud de entre 600 m y 800 m y a este nuevo conjunto en línea se le denomina lazo. Los lazos se disponen formando líneas paralelas en dirección norte - sur y a todo el conjunto se le denomina campo solar [49].

En la *Figura 14* se puede ver de forma esquemática la disposición de todos estos elementos.

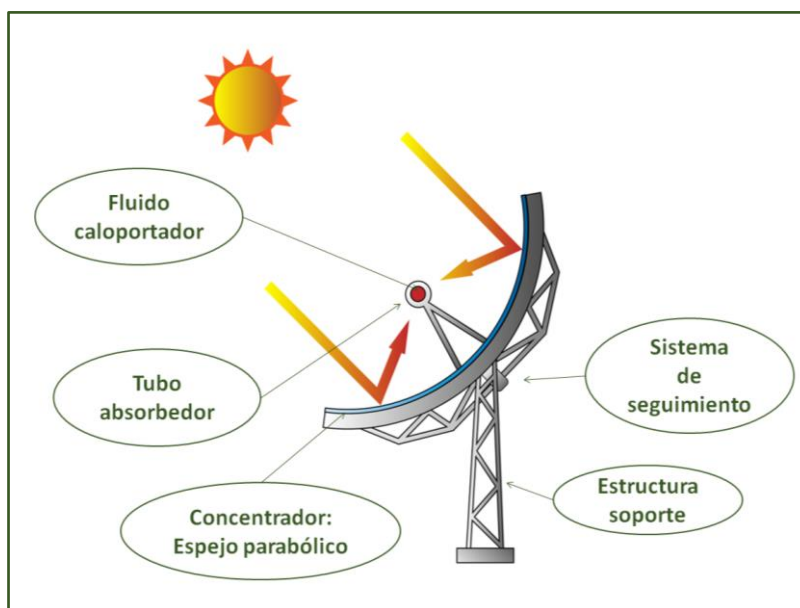


Figura 14. Elementos de un módulo cilindro-parabólico. Fuente: Termoglass [51]

A continuación, se explica brevemente cada uno de los elementos que componen el módulo.

- ❖ Espejo parabólico: este elemento es el concentrador o reflector. Su forma es parabólica para optimizar el aprovechamiento de la radiación incidente y tiene una estructura multicapa que se puede ver en la *Figura 15*.

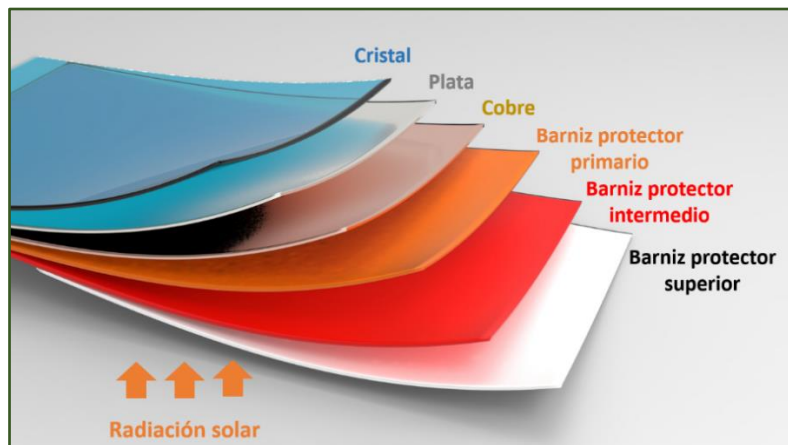


Figura 15. Estructura multicapa de un concentrador cilindro-parabólico. Fuente: [50]

- ❖ **Tubo absorbedor:** el objetivo de este elemento es absorber el máximo de radiación concentrada sobre él, convirtiéndola en calor y transmitiéndola al interior de la conducción, donde será absorbida por el fluido caloportador. Un tubo absorbedor típico está compuesto en realidad por dos tubos concéntricos, uno exterior de cristal y uno interior de acero inoxidable. Sobre este último, igual que ocurre con el espejo, se aplican recubrimientos multicapa [19]. Su estructura típica se puede ver en la *Figura 16*.

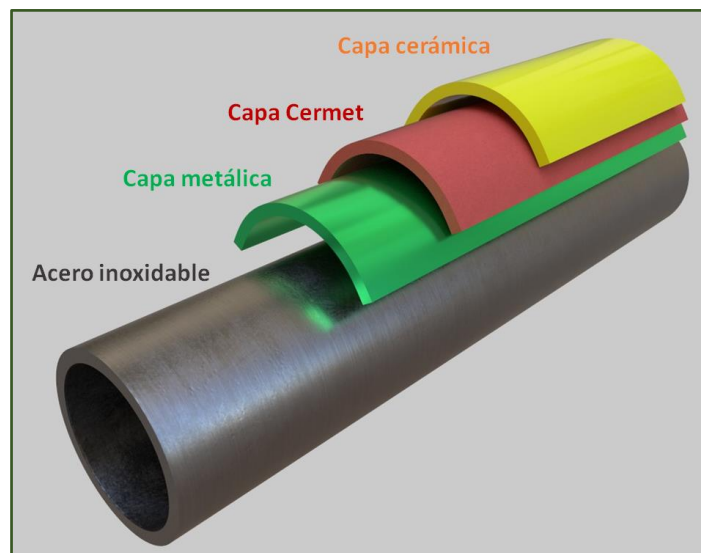


Figura 16. Estructura multicapa del recubrimiento selectivo del tubo absorbedor en la tecnología cilindro-parabólica.

- ❖ **Estructura soporte:** la misión de las estructuras soporte es la sujeción de los espejos y tubos colectores, manteniéndolos lo más estable posible, de manera que se asegure un correcto seguimiento solar.



- ❖ Sistema de seguimiento: este es un elemento crítico en la tecnología solar, ya que asegura el seguimiento de la trayectoria del Sol manteniendo una concentración continua de radiación. En la tecnología cilindro-parabólica, el sistema de seguimiento es de un solo eje. Por norma general, los módulos se orientan en la dirección norte – sur y el sistema de seguimiento rota alrededor de ese eje orientando el sistema espejo reflector - tubo absorbedor en la dirección este – oeste [19].

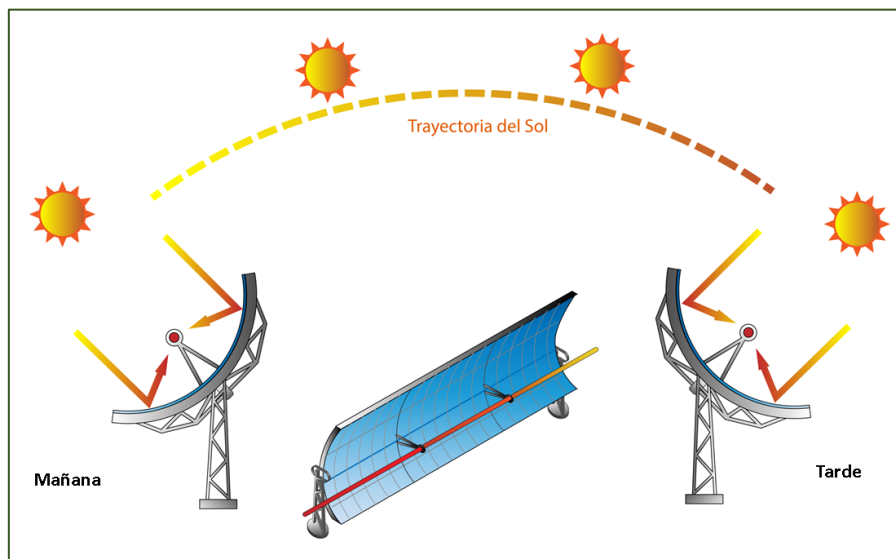


Figura 17. Esquema de la trayectoria de seguimiento del Sol de un módulo solar de la tecnología cilindro-parabólica.

Fuente: Termoglass [51]

En la [Figura 18](#) se puede ver un esquema de una planta termosolar de tecnología cilindro parabólica sin almacenamiento térmico. El funcionamiento de una planta de este tipo sigue la siguiente secuencia: el fluido caloportador (aceite orgánico) entra a baja temperatura en el campo solar (línea azul en la [Figura 18](#)) y lo va recorriendo por el interior de los tubos absorbedores, calentándose con la radiación concentrada por los espejos parabólicos. A la salida del campo solar (línea roja en la [Figura 18](#)) el aceite se encuentra a su máxima temperatura de trabajo y pasa a un cambiador de calor donde traspasa la energía calorífica al agua, generándose vapor. Este es el punto donde el área de absorción y transporte de energía da paso al área de generación eléctrica. El vapor recién generado sigue todas las etapas del ciclo de Rankine explicado en la [sección 2.1.2.1](#). Desde el cambiador de calor pasa a la turbina donde la energía calorífica se transforma en energía mecánica. El movimiento de los álabes activa el generador que finalmente produce la electricidad que se vierte a la red. El vapor, una vez exhausto, se enfría y vuelve al cambiador de calor inicial dónde se reinicia el ciclo.

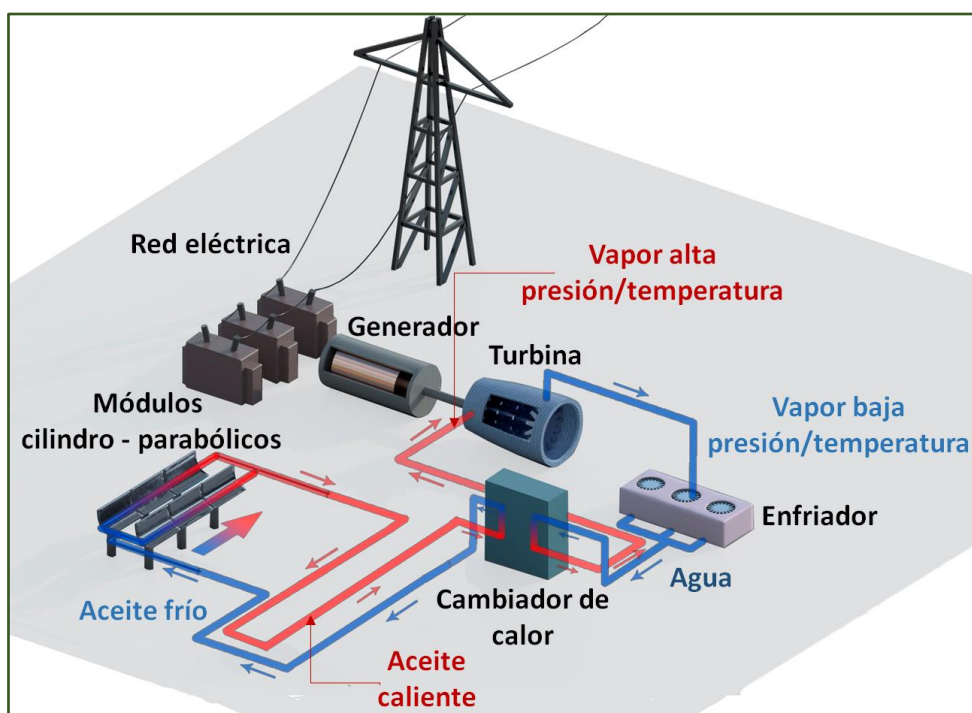


Figura 18. Esquema de una planta de tecnología cilindro-parabólica sin almacenamiento térmico.

El fluido caloportador utilizado actualmente en prácticamente todas las plantas cilindro-parabólicas comerciales es un aceite orgánico cuya principal limitación es que no se puede utilizar por encima de 400 °C. Esto implica que a día de hoy el rango de operación de este tipo de plantas se encuentra entre 290 °C y 390 °C [36, 49]. En los últimos años se están llevando a cabo numerosas investigaciones con el objetivo de sustituir el aceite por otro tipo de fluidos, principalmente sales fundidas [36, 52] ya que éstas permitirían trabajar en un mayor rango de temperatura aumentando el rendimiento global de este tipo de plantas.

Esta tecnología es la más madura de todas las termoeléctricas, presenta ratios de concentración ( $C_o$ ) entre 25 y 100 y puede asegurar una eficiencia global (conversión radiación solar a electricidad) del 15% [16, 40]. En los últimos años, sin embargo, la información de los nuevos proyectos que se encuentran en fase de construcción, y especialmente de adjudicación, muestran un cambio en la tendencia de la tecnología CSP con menos megavatios de tecnología cilindro-parabólica proyectados en favor de una mayor penetración de la tecnología de torre central [20].

### 2.2.2. Tecnología Fresnel

La tecnología solar Fresnel es muy similar a la de las centrales cilindro-parabólicas en cuanto a la estructura de las distintas áreas de la planta. Esto se puede ver claramente en el esquema de la planta Fresnel típica que se muestra en la *Figura 19*.

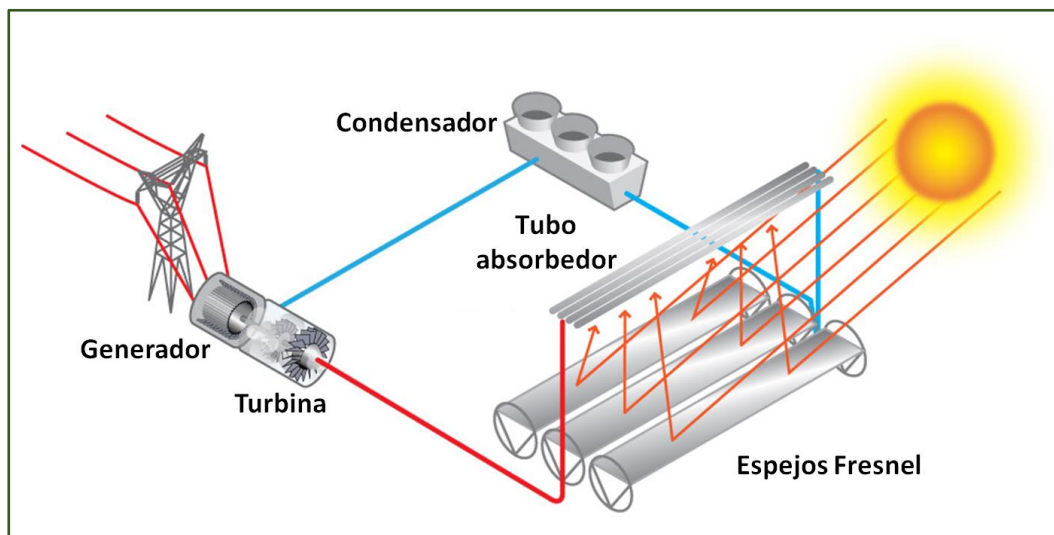


Figura 19. Esquema de una planta de concentradores Fresnel. Fuente: [53]

Las principales diferencias que podemos encontrar entre la tecnología cilindro – parabólica y la tecnología Fresnel se explican a continuación [49]:

- ✓ Se utilizan espejos planos en lugar de parabólicos. Esto implica menores razones de concentración debido a una menor eficiencia óptica del sistema. En la tecnología Fresnel se alcanzan valores máximos de 70 – 80, mientras que en la cilindro-parabólica puede llegarse a ratios de concentración de 100 [40].
- ✓ Los espejos se disponen en dos series, como muestra la *Figura 20*, espejos primarios que concentran la radiación sobre el tubo absorbedor, y los espejos secundarios que se sitúan encima del tubo y su función es concentrar la radiación que se ha desviado de la trayectoria, así como minimizar las pérdidas por convección. Los sistemas de seguimiento suelen ser sencillos en un solo eje.
- ✓ Las temperaturas de trabajo con respecto a la cilindro-parabólica son considerablemente menores. Las temperaturas máximas a la salida del campo solar reportadas en la actualidad no superan los 270 – 280 °C [54].

- ✓ El bloque de producción de electricidad está basado igualmente en el ciclo Rankine de vapor, pero el vapor generado tiene peores condiciones por lo que la producción eléctrica es considerablemente menor.

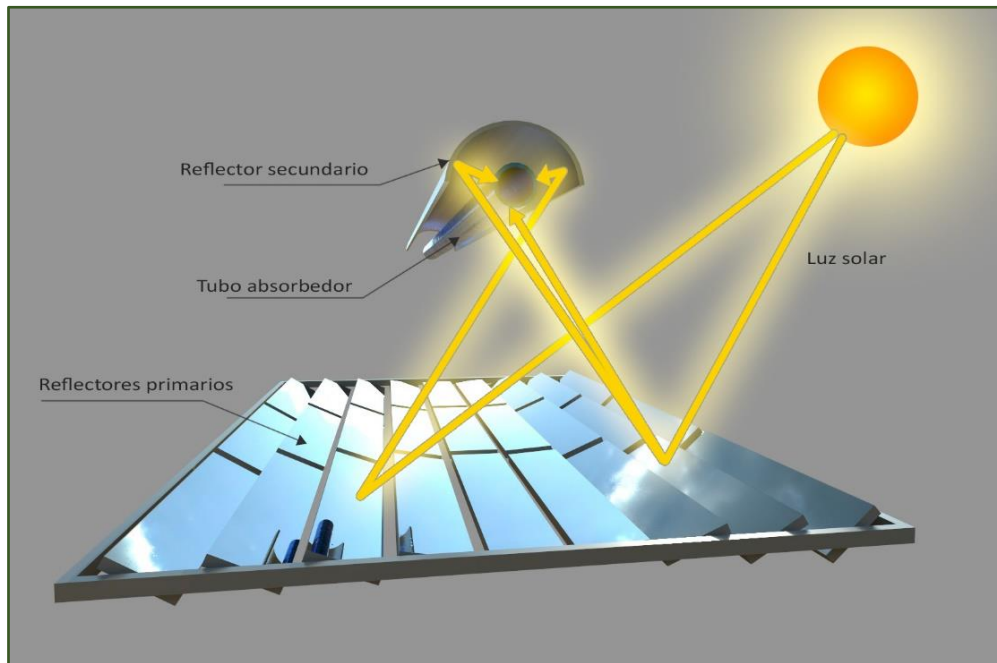


Figura 20. Esquema de los elementos concentradores (reflector primario y secundario) y receptor (tubo absorbedor) de la tecnología termosolar Fresnel.

- ✓ El fluido caloportador utilizado históricamente es directamente agua y se va generando el vapor a su paso por el tubo absorbedor, por tanto, no existen las etapas de intercambio de calor en la entrada al área de generación eléctrica. Sin embargo en los últimos años son muchas las investigaciones que introducen las sales fundidas como fluido caloportador en estos sistemas buscando aumentar la eficiencia [55-58].
- ✓ La producción de espejos planos es un proceso estándar para múltiples aplicaciones lo que reduce de manera importante los costes de este elemento. Por otro lado, al ser estructuras más sencillas y livianas, implican menores gastos de inversión en la instalación (menores consumos de acero, cimentación, etc.) esto conlleva a su vez a menores gastos de O&M. Por último, la estructura plana frente a la parabólica hace que las cargas de viento sean menos fuertes, por lo que se producen menos roturas y por tanto menos necesidad de sustitución de espejos [27].

En conclusión, la principal ventaja de esta tecnología sobre la cilindro-parabólica es que tiene un coste considerablemente menor, como valor medio puede estimar entre 78 y 216 €/m<sup>2</sup> para la tecnología Fresnel frente a 275 €/m<sup>2</sup> para la parabólica [59]. A día de hoy esta tecnología es recomendable para zonas con irradiación muy alta y sistemas de producción directa de vapor sin almacenamiento térmico ya que la inclusión de otros fluidos en el sistema (aceites, sales fundidas) implicaría la necesidad de sistemas de intercambio de calor entre otros, lo que incrementaría los costes perdiendo de esta manera su ventaja.

### 2.2.3. Tecnología de disco Stirling

Esta tecnología está basada en la colocación de espejos en un soporte con forma de disco parabólico que concentra la radiación solar en el foco de dicha parábola. En el foco se coloca un fluido en el interior de un elemento denominado receptor y éste último se conecta a un motor Stirling. Su funcionamiento está basado en el ciclo termodinámico Stirling, explicado en la [sección 2.1.2.3](#) de esta tesis, en el que se produce el calentamiento-enfriamiento, expansión-compresión del fluido confinado, convirtiendo la energía térmica en mecánica la cual mueve un generador produciendo la electricidad final [60].

Cuando la comparamos con las tecnologías Fresnel y cilindro-parabólica explicadas previamente, la tecnología de disco Stirling presenta grandes diferencias tanto en la disposición de las áreas de absorción y transporte de energía y de generación eléctrica, como en los distintos elementos que las componen. La tecnología de disco Stirling se basa en pequeñas unidades autónomas que, como muestra la [Figura 21](#), comprenden:

- ❖ [Colector parabólico](#): es una estructura paraboloide que debe asegurar una alta reflectividad y una alta especularidad. La especularidad es la propiedad de una superficie de reflejar la luz en la misma dirección que los rayos incidentes, minimizando así las pérdidas por dispersión.[61]. El tamaño del colector depende de las condiciones de radiación de la zona y en función de esto, de la razón de concentración para la que se diseñe el sistema. Valores comunes de la razón de concentración ( $C_o$ ) de esta tecnología se encuentran entre 1500 y 4000 y esto implica diámetros del colector entre 1 - 2 metros hasta 25 metros [40, 62].

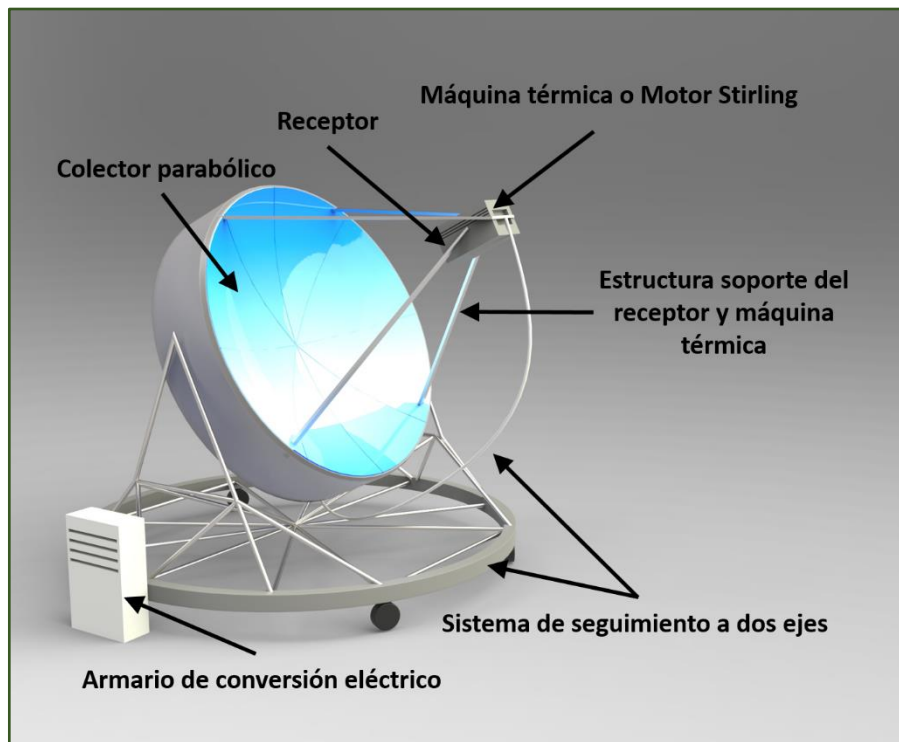


Figura 21. Esquema de una unidad de disco Stirling y los elementos que la componen. Fuente: [39]

- ❖ **Receptor:** está unido físicamente al colector y situado, a una cierta distancia, en el foco de su parábola. Tiene dos objetivos principales: absorber la radiación concentrada por el colector y transmitirla a la máquina térmica o motor Stirling.

Los receptores más típicos se denominan de cavidad, en ellos la radiación solar concentrada en el foco de la parábola entra por una abertura a la cavidad que contiene el absorbedor. De esta manera, al quedar encerrada dentro de la cavidad, se minimizan las pérdidas de energía tanto por radiación como por convección.

La tecnología de disco Stirling generalmente utiliza un fluido intermedio (generalmente sodio líquido) para absorber la radiación y transferirla al gas de trabajo del motor Stirling. El sodio se evapora en contacto con la superficie del absorbedor donde incide la radiación y condensa sobre los tubos por los que circula el gas a alta presión (entre 5 y 20 MPa). Una vez condensado, simplemente por gravedad vuelve a caer en la superficie interna del absorbedor. Esto se comprende mejor observando el esquema de este tipo de receptor que se muestra en la [Figura 22](#). La presencia del fluido intermedio permite un funcionamiento del sistema a una temperatura constante lo que facilita el diseño del mismo y reduce el desgaste de sus materiales [39].

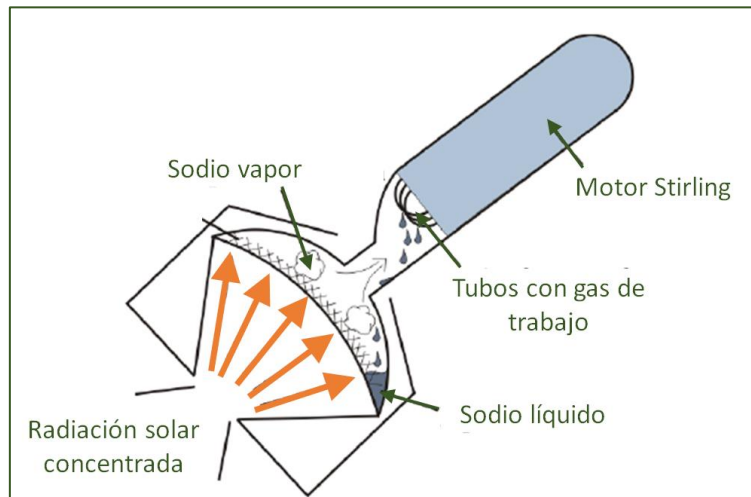


Figura 22. Esquema de un receptor de disco Stirling de cavidad e iluminación indirecta. Fuente: DLR [61]

- ❖ Sistema de seguimiento: está integrado en las estructuras soporte de los discos Stirling y es siempre a dos ejes, esto quiere decir que a lo largo del día se reorienta en dos direcciones con el fin de seguir con la mayor precisión posible la trayectoria del Sol.
- ❖ Máquina térmica: es el elemento encargado de convertir la energía térmica contenida en los fluidos, en energía mecánica. En este caso, la máquina térmica está basada en el ciclo Stirling cuyo funcionamiento se explicó en profundidad en la [sección 2.1.2.3](#) de esta tesis. Como breve resumen se puede decir que consiste en la compresión de un gas a la menor temperatura del ciclo, el cual se calienta debido a la compresión y que posteriormente se expande moviendo un pistón y enfriándose hasta la temperatura inicial. Las temperaturas de trabajo de los motores Stirling se encuentran siempre por encima de los 700 °C. Dependiendo del sistema, funciona a presiones entre 5 y 20 MPa y el gas utilizado suele ser helio o hidrógeno.
- ❖ Generador: es el elemento final del sistema que se acopla al motor Stirling y que transforma la energía mecánica en energía eléctrica con eficiencias de hasta el 94% [61].

Estos equipos conforman unidades de producción de energía autónomos con potencias comprendidas entre los 5 y los 25 MW. Tienen una gran simplicidad desde el punto de vista de la operación, ya que son fácilmente automatizables y, al no estar relacionados unos con otros mediante tuberías ni estructuras los sistemas de seguimiento, se pueden manipular de forma independiente [63]. Esto hace a la tecnología Stirling muy atractiva para cubrir pequeños requerimientos eléctricos en instalaciones aisladas de la red pudiendo competir con la fotovoltaica o la eólica en ese caso.



Las razones de concentración son extremadamente altas, con valores medios de alrededor de 2000 e incluso llegando a 4000 (comparado con los rangos de 25 – 100 de la tecnología cilindro-parabólica o 300 – 1000 en torre central). Esto permite que se alcancen eficiencias de conversión radiación solar – electricidad superiores al 20% e incluso cercanas al 30% [26, 49, 64]. La tecnología presenta un gran número de ventajas y durante mucho tiempo se ha considerado que tenía un futuro prometedor y ocuparía una considerable parcela en el área de la energía solar. En los últimos años se han desarrollado, y se desarrollan, numerosos proyectos de investigación centrados en esta tecnología, como por ejemplo el proyecto Distal II que se muestra en la *Figura 23*. Sin embargo, debido a diversos problemas que se han ido presentando durante la investigación y desarrollo de estos sistemas para grandes producciones, como por ejemplo su pérdida de eficiencia en climas cálidos [65], a día de hoy las inversiones siguen sin terminar de focalizarse en esta tecnología.



*Figura 23. Discos Stirling desarrollados en el proyecto Distal II en la Plataforma Solar de Almería. Fuente: SBP [66]*

#### **2.2.4. Tecnología de torre central**

Esta tecnología está basada en un gran receptor central colocado en lo alto de una torre y un gran número de espejos, que en este caso concreto se denominan heliostatos, dispuestos alrededor de la torre y orientados en cada momento de forma que reflejan y concentran la radiación en el receptor. En él, la radiación es absorbida por el fluido caloportador que recorre el receptor y en una última etapa, esta energía térmica se transfiere al vapor de agua en el área de generación de electricidad.



En la *Figura 24* se puede ver una imagen de una planta termosolar de torre donde se distinguen los principales elementos característicos de esta tecnología. En este caso, el campo de heliostatos, junto con la torre y el receptor, constituirían el área de absorción y transporte.

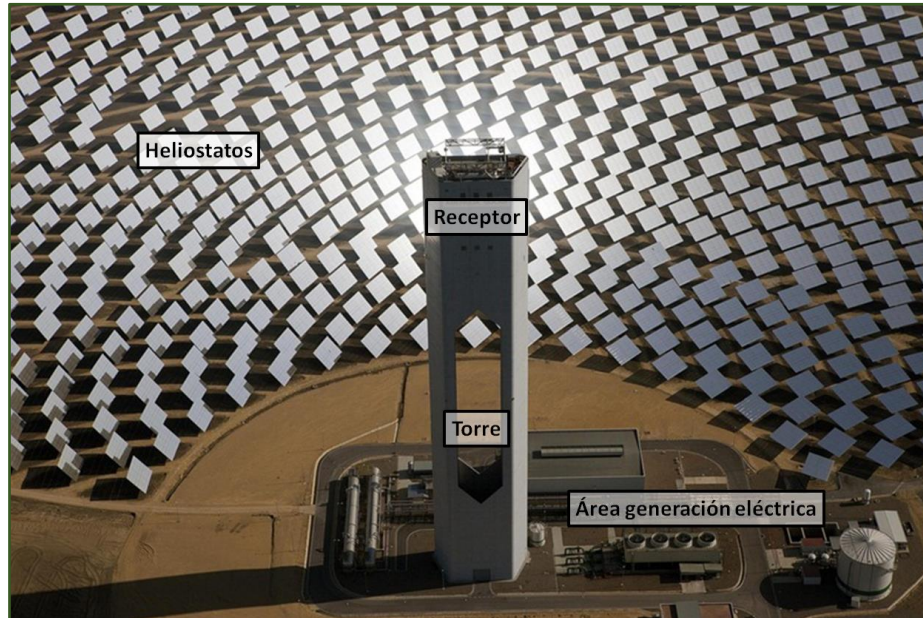


Figura 24. Elementos de una central termosolar de torre. Fuente: Abengoa Solar [67]

A continuación, se explican los principales elementos que distinguen esta tecnología.

- ❖ **Receptor:** es el elemento más crucial y distintivo de la tecnología de torre central. Se encuentra colocado en lo alto de una torre y su diseño condiciona numerosos parámetros del resto de la planta [32]. Existen varios tipos de receptor central, su clasificación se muestra en la *Figura 25*.



Figura 25. Clasificación de los tipos de receptores de la tecnología de torre central.

De forma general se puede decir que los receptores tubulares tienen asociado como fluido captador agua o sales fundidas y el ciclo de potencia utilizado para la generación de electricidad es el Rankine. En el caso de los receptores volumétricos, el fluido sería un gas, bien aire o CO<sub>2</sub> supercrítico que está siendo objeto de muchas investigaciones en la actualidad, y el área de generación de electricidad se regiría por el ciclo Brayton. También sería posible que el gas funcionara únicamente como fluido caloportador y su energía térmica se utilizara para generar vapor que seguiría el ciclo Rankine común [32].

A continuación, se explican cada uno de los tipos de receptores, así como las implicaciones que tienen en el diseño y distribución de la planta termosolar.

### ✓ *Receptor central tubular*

Los receptores tubulares son los únicos que existen comercialmente en la actualidad [68]. El receptor tubular más común tiene una geometría cilíndrica conformada por paneles metálicos. El interior del cilindro está recorrido por tuberías por las que circula el fluido caloportador. Una disposición de estas tuberías, así como algunos ejemplos de receptores tubulares cilíndricos se puede ver en la *Figura 26*. A los paneles externos generalmente se les aplica un recubrimiento de color negro altamente absorbedor que permite alcanzar valores de absorbanza ( $\alpha$ ) alrededor del 0,95, el recubrimiento comercial más utilizado se denomina Pyromark® [68, 69]. Estos valores, sin embargo, son reportados justo tras su aplicación, pero debido a las condiciones de alta temperatura y radiación a las que se ven sometidos los recubrimientos, con el tiempo estos se degradan y su absorbanza va disminuyendo. También se han utilizado receptores con su superficie sin recubrir. En esos casos los receptores están fabricados de acero, el cual se oxida dando lugar a una capa de óxidos que tiene la ventaja de tener buenas propiedades de absorbanza con valores que alcanzan 0,9, sin embargo, presentan muy baja transmitancia ( $\tau$ ). El principal problema que presentan este tipo de receptores es que toda su superficie está expuesta al ambiente, por lo que además de las pérdidas que tienen por reflexión y radiación, las pérdidas por convección con el aire alrededor son considerablemente altas.

Cuando se utilizan receptores tubulares, los heliostatos (elementos concentradores) se disponen en toda la superficie alrededor de la torre formando una circunferencia. La torre puede estar situada justo en el centro o bien desplazada hacia alguno de los extremos de la misma. A día de hoy, dada la juventud de esta tecnología, aún no se ha determinado la distribución óptima ya que es necesaria amplia experiencia en operación en planta [68, 69].

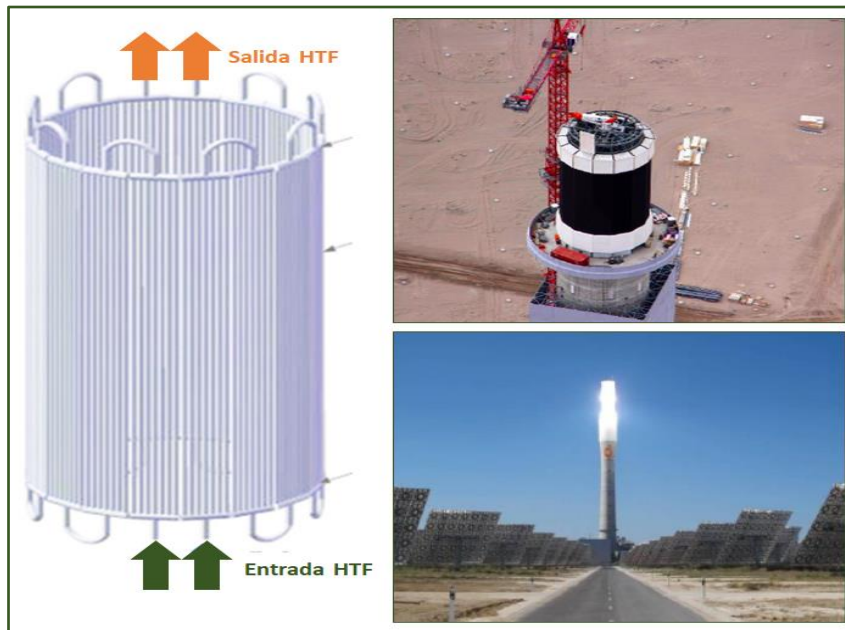


Figura 26. Disposición de los tubos del fluido caloportador en un receptor tubular cilíndrico (izquierda). Receptor cilíndrico de la planta termosolar Crescent Dunes (arriba a la derecha) y Gemasolar (abajo a la derecha). Fuente: [32, 70]

Los receptores tubulares explicados hasta ahora se conocen comúnmente como cilíndricos externos. Una segunda modalidad de los receptores tubulares son los denominados “de cavidad”. Un esquema de su disposición en la torre, así como imágenes del receptor de cavidad de la planta comercial PS10 se muestran en la *Figura 27*.

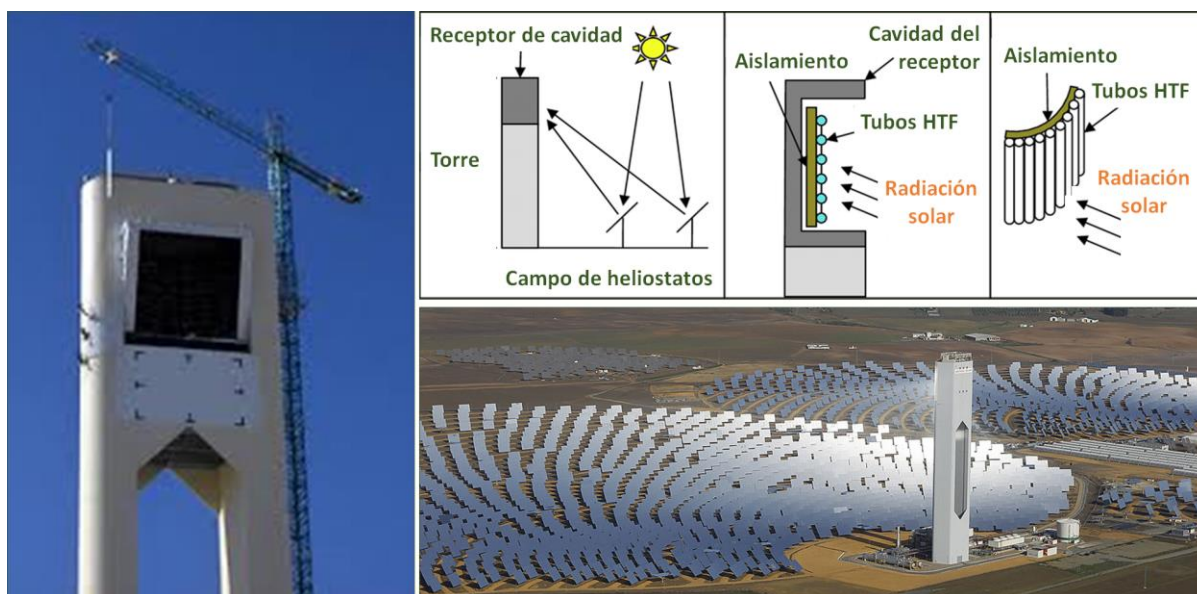


Figura 27. Esquema de una torre central de receptor tubular de cavidad e imagen del receptor de la planta termosolar PS10.

Fuente: [67, 71]



En los receptores tubulares de cavidad, los tubos por los que circula el fluido de captación, denominados tubos HTF en la *Figura 27*, se mantienen en el interior de un receptáculo con el objetivo de reducir las pérdidas de calor tanto por convección, como por reflexión y radiación. La parte opuesta a la cavidad se recubre con material aislante de manera que se minimicen las pérdidas energéticas por esa cara del receptor. En este caso, la radiación solar debe ser concentrada tan sólo en la abertura de la cavidad por lo que los heliostatos se dispondrán tan sólo en un lado de la torre. Debido a que la apertura de la cavidad sólo puede ser alcanzada por una sección más limitada de concentradores, para absorber una misma cantidad de energía, las torres suelen ser más altas que en los receptores cilíndricos.

Otra opción desarrollada para aumentar la eficiencia de estos receptores es hacerlos multicavidad. De esta manera, con una única torre, se pueden disponer varios campos de heliostatos y maximizar así la eficiencia de la planta. Actualmente este modelo con dos cavidades está instalado comercialmente en la planta de Sierra SunTower en Lancaster (California) [32].

En la *Figura 28* se puede ver la disposición de varias plantas comerciales con receptor tubular cilíndrico (Crescent Dunes e Ivanpah), con receptor tubular de una sola cavidad (PS10 y PS20) y con cavidad dual (Sierra SunTower).



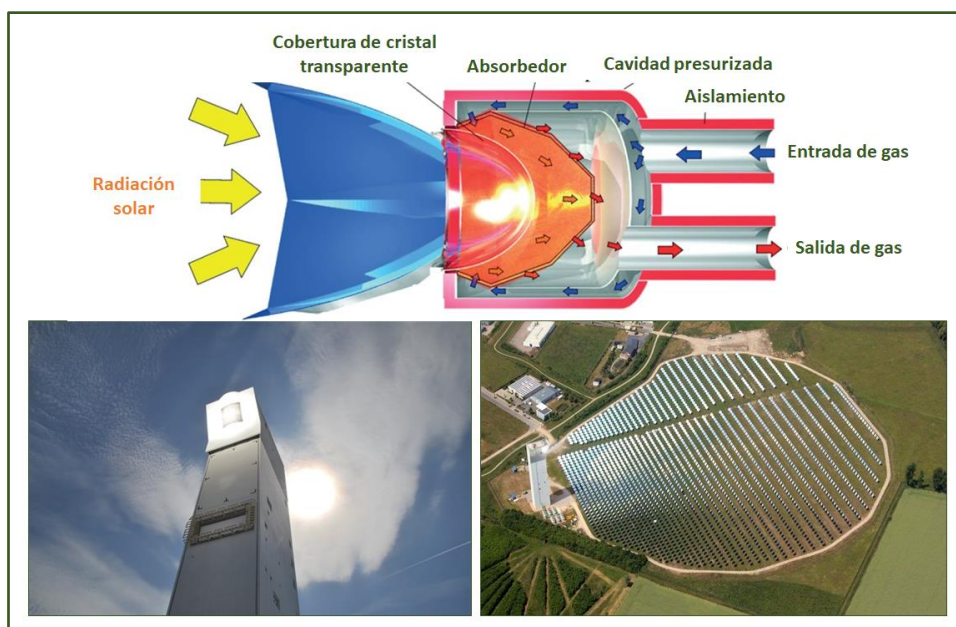
*Figura 28. Plantas comerciales de receptor tubular cilíndrico (Crescent Dunes arriba a la izquierda y la planta Ivanpah de tres torres arriba a la derecha) y de receptor tubular de cavidad (PS10 y PS20 abajo a la izquierda y Sierra SunTower de cavidad dual abajo a la derecha). Fuente: [67, 72-74]*

### ✓ Receptor central volumétrico

Este receptor está diseñado para que el fluido de trabajo sea un gas y hasta la actualidad sólo se han considerado dos posibilidades: aire y CO<sub>2</sub>. El receptor puede ser abierto o cerrado. En el caso de ser abierto el sistema trabaja con aire. Este se absorbe del ambiente a través de un material poroso, que puede ser una espuma metálica o un cerámico, a la zona interna donde se concentra la radiación. El aire se calienta hasta temperaturas superiores a 700 °C y se transporta hasta el área de generación de electricidad donde se utilizará para la generación de vapor. Este diseño tiene varias ventajas como que, cuando se utiliza aire, no se requiere invertir en el fluido caloportador. Por otro lado, al alcanzar mayores temperaturas, permite el acople de turbinas de mayor eficiencia térmica.

En el caso de que el receptor sea cerrado, el fluido de captación, aire o CO<sub>2</sub>, se tiene que transportar mecánicamente mediante un compresor hasta lo alto de la torre, allí se calienta aumentando su temperatura y presión y se podrá utilizar para generar vapor mediante ciclo Rankine o bien se puede utilizar directamente para generar electricidad mediante ciclo Brayton. [33].

En la *Figura 29* se muestra un esquema de este tipo de receptores, así como imágenes del receptor de la planta Jülich Solar Tower, situada en Jülich (Alemania), que consta de un receptor volumétrico presurizado y trabaja con aire como fluido de captación y transporte de la energía



*Figura 29. Esquema de un receptor volumétrico presurizado (arriba) y detalle del receptor de la planta de demostración Jülich (abajo izquierda) e imagen global de la planta (abajo derecha). Fuente: [32, 75]*

Una vez explicados los distintos receptores que podemos encontrar en las plantas termosolares de torre central, se continua con la explicación del resto de elementos de esta tecnología.

- ❖ **Heliostatos:** este elemento clave de la tecnología de torre es en realidad el conjunto formado por un espejo, su estructura soporte, el sistema de seguimiento solar, sistema de control, cimentación y cualquier otro elemento extra que se incorpore para aumentar la eficiencia de este elemento.

#### ✓ Espejo reflector

Generalmente el espejo está formado por unidades pequeñas que se denominan facetas. Hay que tener en cuenta que existen heliostatos con superficies que van desde los 2 m<sup>2</sup> hasta los 180 m<sup>2</sup> por lo que dividir el espejo completo en pequeños elementos, facilita tanto el proceso de fabricación como de montaje en planta. A día de hoy no existe un criterio único acerca del tamaño óptimo de este elemento ya que cada diseño intenta optimizar distintos parámetros que impactan en la eficiencia y coste de la planta. En cualquier caso, una vez definido el tipo de heliostato, todos los de una misma planta son iguales y hasta la actualidad no se han integrados diferentes modelos en una misma instalación [68].

La estructura del espejo generalmente es multicapa, similar a la mostrada para los espejos parabólicos en la sección *2.2.1 Tecnología cilindro - parabólica* (Ver *Figura 15*). En ella, se tiene como base un espejo sobre el que deposita una lámina de plata o aluminio, que tienen alta reflectividad. La plata tiene valores de reflectividad entre 0,95 y 0,97 mientras que el aluminio sólo alcanza 0,88 y 0,92, sin embargo, el abaratamiento que supone la utilización de este último hace que sea rentable considerarlo. Esta capa normalmente se protege con otra lámina de cobre y distintos barnices protectores. La principal diferencia entre estos espejos y los de la tecnología cilindro-parabólica es que en los heliostatos se coloca una última lámina de cristal en la parte más externa para proteger el resto de capas y que en el caso de la tecnología de torre los espejos son planos lo que abarata de gran manera el proceso de fabricación de los mismos.

#### ✓ Estructura soporte, cimentación, sistema de seguimiento y control

La estructura soporte típica tiene forma de T como se puede ver en la *Figura 30*. Está formada por dos elementos, el pedestal que ancla el heliostato al suelo y que, comúnmente, suele estar inmerso en una cimentación de hormigón.

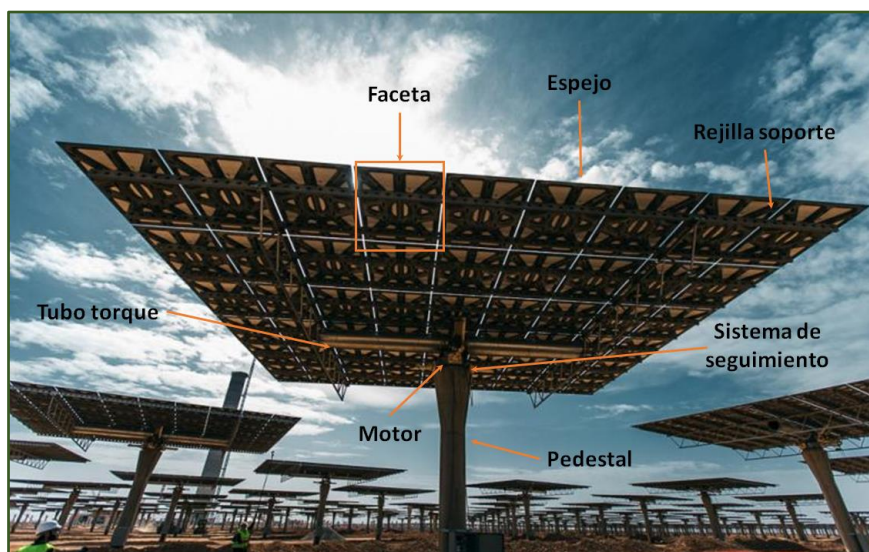


Figura 30. Esquema de un heliostato y sus elementos fundamentales. Fuente: SENER [76]

El segundo elemento es la rejilla soporte del espejo. En ella se ensamblan las facetas y se sujetan mediante adhesivos u otros medios de sujeción. La rejilla tiene un elemento central crítico que se denomina el tubo de torque. Este está conectado directamente con el motor que permite el movimiento del heliostato y este al sistema de seguimiento. El sistema de seguimiento es siempre a dos ejes, de manera que permite ir cambiando su orientación siguiendo de manera precisa la trayectoria diaria del Sol. A día de hoy existen dos tipos de sistemas de seguimiento que están integrados en las plantas comerciales. El esquema y diferencia entre los mismos se pueden apreciar claramente en el esquema de la *Figura 31*.

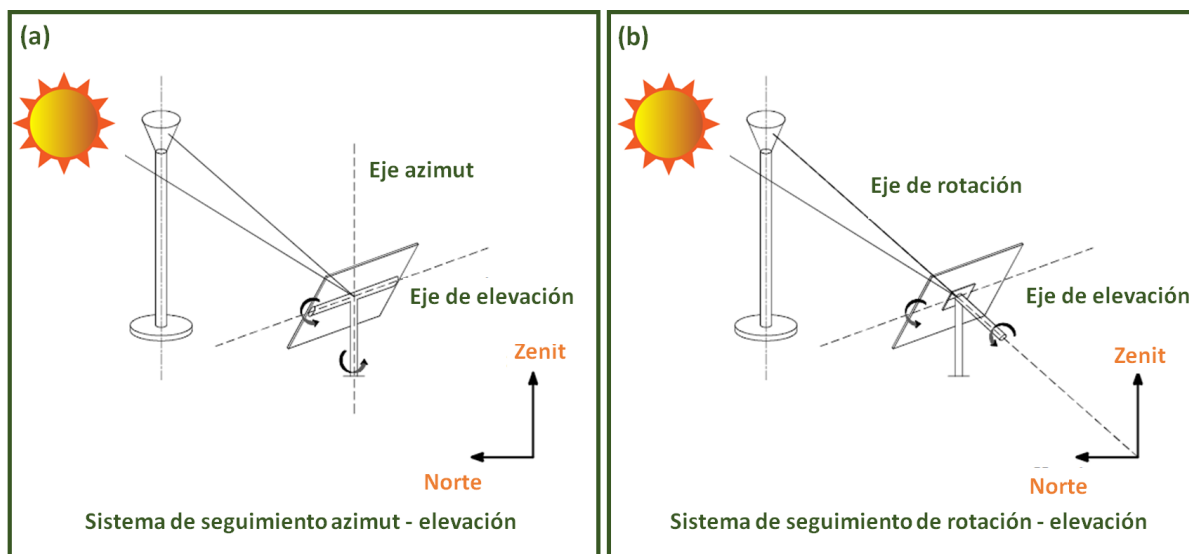
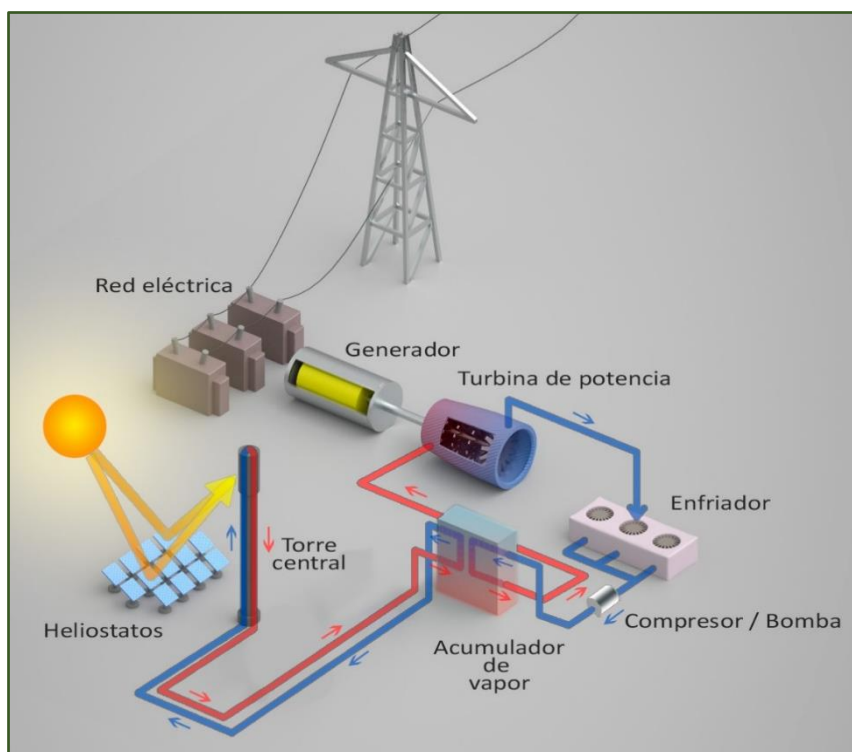


Figura 31. Sistema de seguimiento utilizados en la tecnología termosolar de torre central. (a) Seguimiento a través de los ejes azimut y de elevación. (b) Seguimiento a través del eje de rotación y elevación. Fuente: [77]



Una vez explicados los elementos principales que integran una planta de torre central, en la *Figura 32* se muestra el esquema general de una planta completa sin almacenamiento térmico.



*Figura 32. Esquema de una planta con tecnología de torre central sin almacenamiento*

En la *Figura 32*, la línea roja representa la línea del fluido caliente mientras que la azul corresponde con el fluido frío que se hace circular hasta lo alto de la torre para absorber la radiación concentrada en ese punto. En la *Figura 32*, al no haber cambiadores de calor, el fluido caloportador sería en este caso agua y la generación de vapor es directa. Esto significa que una vez que el vapor sale del receptor es dirigido a una turbina para la producción de electricidad siguiendo el ciclo Rankine. En este caso concreto, la planta tiene un pequeño sistema de almacenamiento de vapor. Este esquema de funcionamiento presenta ventajas como pueden ser la simplicidad de los circuitos y la disminución de costes al utilizar agua como fluido. Al no haber intercambio de calor lo que implica que se puede prescindir de varios equipos, tales como bombas, cambiadores, etc. Sin embargo, trabajar directamente con agua en el receptor supone a su vez inconvenientes considerables como es la dificultad de generar vapor sobrecalentado. Esto se traduce, bien en una pérdida de eficiencia de la planta, o bien en la necesidad de incluir un sobrecalentador en una etapa posterior. Este tipo de plantas son extremadamente sensibles a la presencia de nubes, lo que hace su producción muy inestable e impredecible [49]. Esto es incompatible con el sistema eléctrico actual que precisa generación de electricidad a demanda, por lo que la tendencia es alejarse de este diseño de plantas



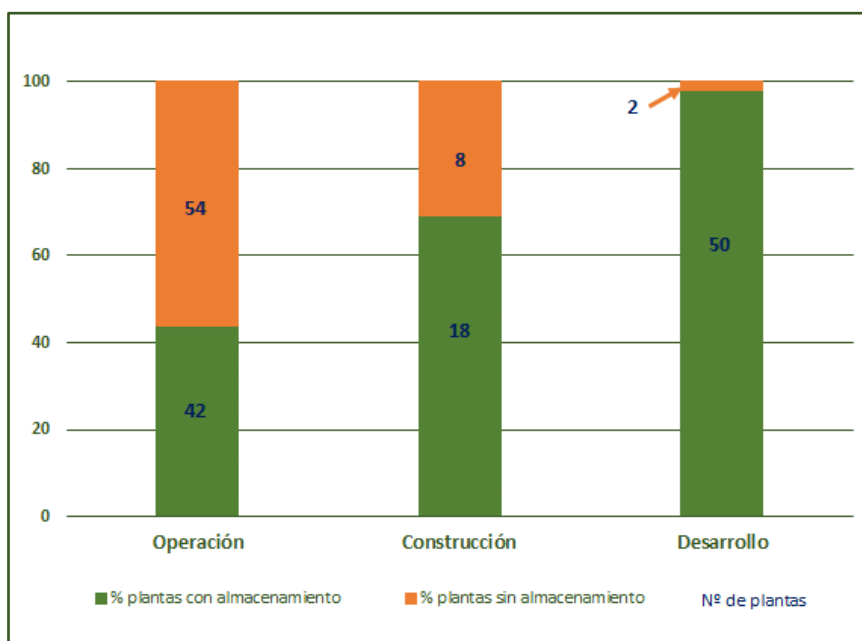
e implementar aquellas que llevan integrados sistemas de almacenamiento. Las nuevas plantas de torre central utilizan nitratos fundidos como fluido caloportador ya que además de tener buenas propiedades para captar y transportar la radiación permite también el almacenamiento efectivo de la misma. Una de las principales líneas de investigación de esta tesis está centrada en encontrar otros fluidos alternativos a los nitratos fundidos actuales. Principalmente se buscan materiales que sean estables a temperaturas superiores a los 650 °C de manera que permitan la utilización de turbinas de vapor más eficientes que las actuales y abre la posibilidad a incorporar turbinas basadas en el ciclo Brayton que utilicen aire o CO<sub>2</sub> supercrítico. El objetivo principal es que estos nuevos fluidos puedan calentar el gas para el bloque de generación eléctrica y a su vez puedan ser utilizados para el almacenamiento térmico.

En el siguiente enlace se pueden consultar las plantas instaladas a nivel mundial, así como las que están en construcción y desarrollo: <https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/>. Un rápido vistazo a los datos recogidos en esa página web da idea de la gran penetración que está teniendo la tecnología de torre central en mercado termosolar.

### 2.3. Sistemas de almacenamiento térmico en la tecnología termosolar

Hasta este momento se han explicado las tecnologías termosolares sin almacenamiento térmico, sin embargo, como se ha indicado anteriormente, uno de los principales problemas que presentan las energías renovables y que les hace no poder entrar a competir de “igual a igual” en el mercado eléctrico es la variabilidad en su producción y por tanto la dificultad en su gestión. La tecnología termosolar presenta una gran ventaja con respecto a las otras renovables ya que tiene la posibilidad de incorporar sistemas de almacenamiento que permiten solventar estos inconvenientes [78]. A día de hoy la gran mayoría de los nuevos proyectos que se desarrollan a nivel mundial lo incorporan en su diseño. El reto se encuentra ahora en aumentar la capacidad de los mismos [49, 79]. La tendencia en cuanto a la integración de almacenamiento es clara, según la revisión realizada por Alva et. al, actualmente un 47% de las plantas que se encuentran en operación tienen sistema de almacenamiento térmico, este porcentaje aumenta hasta el 72% cuando hablamos de las que están en construcción y hasta el 77% en las que están planificadas y se encuentran en fases de adjudicación, ingeniería de detalle, etc. [80]. Dependiendo de las fuentes consultadas, el porcentaje de integración de sistemas de almacenamiento en las plantas futuras es aún mayor. Analizando la información recopilada por el “*National Renewable Energy Laboratory (NREL)*” acerca de todas las plantas termosolares a nivel mundial (<https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/>) encontramos porcentajes similares para las plantas en operación y en construcción, 44% y 69% respectivamente.

Sin embargo, el porcentaje de plantas planificadas que incorporarán almacenamiento en los próximos años sube hasta el 98% [20]. La realidad, probablemente, quedará en algo intermedio ya que hay proyectos que se anuncian en fases muy tempranas de la planificación que posteriormente se cancelan por falta de acuerdos, cambios en las políticas energéticas, etc. En cualquier caso, como se puede ver en la *Figura 33*, la tendencia es clara y reafirma que la mayor ventaja de la tecnología termosolar es su capacidad de almacenar energía y producir electricidad a demanda, por lo que su construcción sin sistema de almacenamiento cada vez se contempla en menor medida.



*Figura 33. Distribución actual de las plantas termosolares con y sin almacenamiento a nivel mundial.*

Los mayores logros que se obtienen mediante el almacenamiento térmico se pueden resumir en [81, 82]:

- Gestionabilidad de la energía producida, permitiendo a la planta producir electricidad más allá de las horas de sol y, por tanto, suministrar electricidad a demanda.
- Evitar las fluctuaciones asociadas a un recurso solar que depende de las condiciones climatológicas.
- Reducir la cantidad de energía sobrante alcanzando de esta forma una mayor eficiencia de la instalación.

Existen numerosos mecanismos para el almacenamiento de energía (ver *Figura 34*) y desde hace años es una de las áreas a las que más investigación se está dedicando. Esto es debido a que la

penetración de las energías renovables en el mercado energético y la creciente presencia del coche eléctrico en el sistema de transporte hacen que la necesidad de poder gestionar la energía sea cada vez más crítica [12, 78].

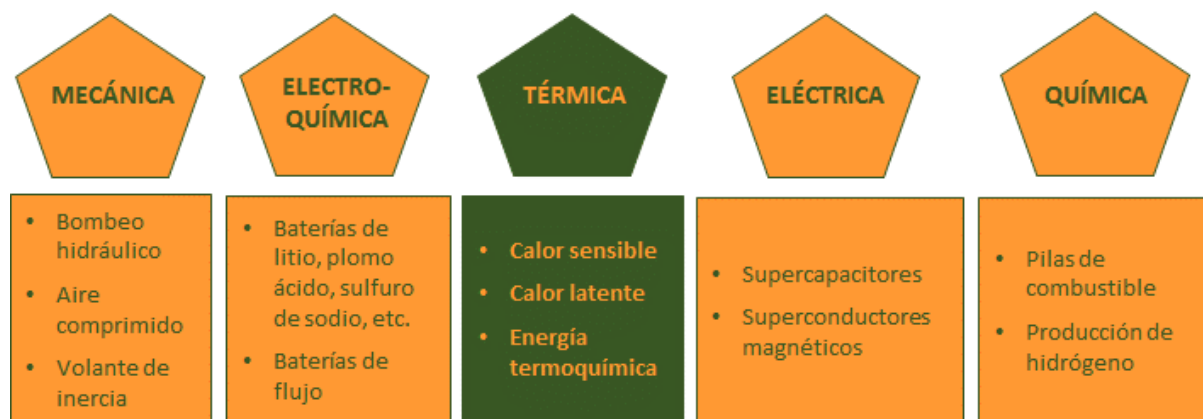


Figura 34. Clasificación de las tecnologías de almacenamiento de energía. Fuente: IRENA [12]

En el caso de la tecnología termosolar prácticamente sólo se considera el almacenamiento térmico [83]. El motivo principal es la eficiencia, la energía primaria de esta renovable es el calor por lo que la transformación en otro tipo de energía conllevaría pérdidas asociadas. Por ello a continuación nos vamos a centrar específicamente en los tipos de almacenamiento térmico y en sus formas de calor sensible, calor latente y energía termoquímica.

### 2.3.1. Almacenamiento en forma de calor sensible

El calor sensible es la energía calorífica que absorbe o libera un cuerpo sin que se produzca un cambio de estado en el mismo. La relación que se establece entre esa cantidad de energía intercambiada y la temperatura del medio en cuestión, es el calor específico que es una característica propia de cada material. El calor almacenado se puede determinar a partir de la siguiente ecuación:

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T = \rho \cdot V \cdot C_p \cdot \Delta T \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde Q es el calor almacenado o cedido por el medio, m es la masa de material,  $C_p$  es el calor específico,  $\Delta T$  es el incremento de temperaturas,  $\rho$  es la densidad del material y V es el volumen ocupado por el material [84].

Según la Ecuación 6, para maximizar la capacidad de almacenamiento se deben seleccionar materiales que tengan calores específicos altos, lo que quiere decir que pueden almacenar una

mayor cantidad de energía térmica por cada unidad de masa. Esto significa que para almacenar una misma cantidad de calor se necesita menos cantidad de material por lo que se reducen los costes de inversión en la adquisición del medio, la necesidad de espacio y los gastos de material en los sistemas contenedores.

También se mejora el sistema de almacenamiento cuando los materiales tienen un amplio rango de temperaturas entre sus cambios de estado, ya que esto también se traduce en más capacidad de almacenar calor. En este tipo de almacenamiento, el rango de temperaturas en el que puede trabajar un material dado vendrá determinado por sus temperaturas de cambio de estado. La realidad es que intervienen también otros criterios técnicos relativos al diseño y la optimización de las plantas [85, 86].

Otro punto de interés a tener en cuenta es la densidad de los materiales. Como vemos en la *Ecuación 6*, cuanto más denso es el material, el volumen requerido disminuye, lo que nos lleva de nuevo a la reducción de inversión derivada tanto de un menor coste de materiales como de necesidades de terreno.

En la *Figura 35* se muestra un ejemplo del rango de operatividad de un material que almacena calor en estado líquido [49]. En ella podemos ver que los límites de trabajo de un sistema de este tipo se encuentran entre la temperatura de fusión del material y su temperatura de evaporación.

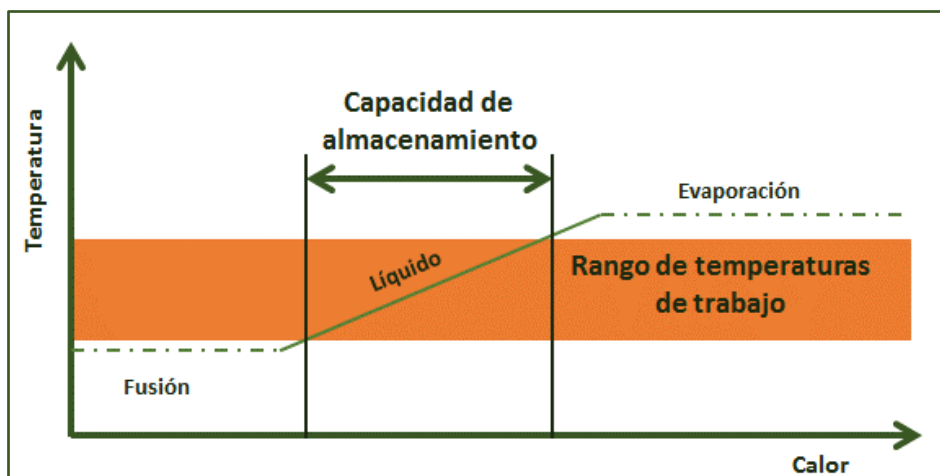


Figura 35. Rango de operatividad de un sistema de almacenamiento térmico por calor sensible en estado líquido. Fuente:

[49]

Dentro de la tecnología de almacenamiento por calor sensible en CSP, encontramos dos tipos diferenciados, los sistemas de almacenamiento térmico indirectos y directos. En los primeros, se utiliza un material para la captación de la energía térmica y otro diferente para almacenarla. Los dos

medios se tienen que poner en contacto de manera que el medio captador transfiere el calor al material de almacenamiento. En los sistemas directos, por el contrario, existe un solo material para la captación y el almacenamiento de energía. Estos sistemas a simple vista presentan grandes ventajas económicas ya que sólo es necesaria la inversión en un fluido o material y no requieren equipos de intercambio de calor adicionales en los que transferir el calor captado al sistema de almacenamiento. Sin embargo, presentan otras dificultades técnicas que hacen que a día de hoy muy pocas plantas termosolares lo tengan implantado.

Como se ha comentado anteriormente, el almacenamiento ha sido incorporado a las plantas comerciales, tanto de torre como cilindro - parabólicas, desde hace años. La primera planta que funcionó acoplada a un sistema de almacenamiento térmico fue la SEGS I (California) en 1985 y se mantuvo en activo hasta 1999 cuando sufrió un grave incendio y no se volvió a poner en marcha. El almacenamiento utilizado consistía en calentar el aceite que funcionaba como fluido caloportador en el campo solar y después almacenarlo en un tanque, siendo por tanto un sistema de almacenamiento directo. El incendio fue debido al carácter explosivo de este material por lo que las conclusiones obtenidas fueron descartar el uso de este sistema [19]. Tras esa experiencia pasaron 10 años hasta que, en 2009, en España, comenzó a funcionar Andasol I (Granada) a la que seguirían Andasol II y III en la misma ubicación, instalaciones termosolares de tecnología cilindro-parabólica todas ellas con 7,5 horas de almacenamiento en sistema indirecto de sales de nitratos alcalinos fundidas. En la tecnología de torre, Gemasolar (Sevilla) en 2011 ya contaba con 15 de horas de almacenamiento y en la actualidad Abengoa y Acciona están desarrollando una planta en Chile (Cerro Dominador) con 17,5 horas. Por tanto, la tendencia es, no ya que los nuevos desarrollos lleven implícito el almacenamiento, sino aumentar la capacidad de este.

Los sistemas de almacenamiento desarrollados comercialmente en CSP están todos basados en el calor sensible. Concretamente, la tecnología cilindro – parabólica utiliza sistemas indirectos y la tecnología de torre sistemas directos.

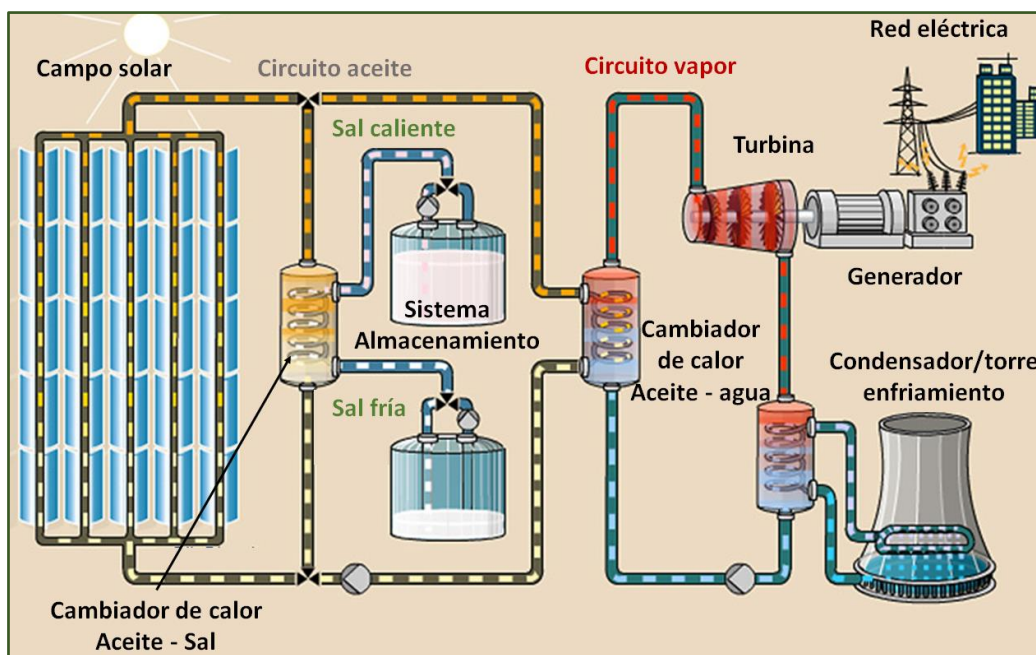
#### *2.3.1.1. Sistema de almacenamiento indirecto de dos tanques*

Este es el sistema de almacenamiento implantado en todas las plantas termosolares cilindro – parabólicas con almacenamiento. Ha mostrado ser un sistema altamente eficiente con rendimientos superiores al 99% y por tanto pérdidas de calor prácticamente nulas [87].

El almacenamiento térmico funciona aprovechando el calor sensible de un medio en estado líquido y el esquema de funcionamiento se basa en la existencia de dos tanques, el tanque caliente

que contiene el fluido a alta temperatura y el tanque frío donde está el fluido frío una vez descargado. Los sistemas que incorporan este tipo de almacenamiento tienen dos fluidos diferenciados, uno para la captación de la energía térmica que vamos a denominar fluido caloportador o HTF por sus siglas en inglés (*Heat Transfer Fluid*), y el segundo para el almacenamiento, que vamos a denominar fluido de almacenamiento térmico. El fluido caloportador circula por el campo solar absorbiendo la radiación solar, a su salida se le hace circular hasta un cambiador de calor donde, en contracorriente, pasa el fluido de almacenamiento térmico frío. Éste se calienta y se almacena en el tanque caliente. Cuando se requiere la energía y el recurso solar no está disponible, se hace circular el fluido caloportador frío por el cambiador en contracorriente con el fluido de almacenamiento caliente. A continuación, pasa al área de generación de vapor donde, en un segundo cambiador de calor, genera el vapor.

En la *Figura 36* se muestra un esquema completo de una planta de tecnología cilindro – parabólica con sistema de almacenamiento térmico indirecto en dos tanques.



*Figura 36. Esquema de una planta de tecnología cilindro-parabólica con almacenamiento en sales fundidas.*

Si comparamos esta *Figura 36* con la *Figura 18*, que muestra la tecnología cilindro – parabólica sin almacenamiento, al incorporar el sistema de dos tanques el funcionamiento de la planta no sufre grandes variaciones. El circuito de almacenamiento está compuesto por los dos tanques, el denominado “frío” y el “caliente”. El tanque “frío” se mantiene alrededor de 290 °C. Esta temperatura viene definida por la temperatura de entrada del fluido caloportador al campo solar,

que a día de hoy es un aceite. En los tanques, actualmente, se utiliza una mezcla de nitrato sódico y potásico, denominada Sal Solar. En el tanque caliente la mezcla de sales está a 390 °C. Entre los dos tanques hay colocado un intercambiador de calor donde se ponen en contacto las sales con el fluido caloportador que sale del campo solar. Durante el día, cuando hay radiación sobrante, el HTF, una vez que sale del campo solar a 390 °C, se hace pasar por el cambiador de calor y a la vez se circula en contracorriente la Sal Solar desde el tanque frío. En el cambiador la sal absorbe el calor y se dirige al tanque caliente donde se almacena.

Durante la noche, o cuando no hay condiciones climatológicas adecuadas para la captación solar, se utiliza el sistema en el sentido inverso. La sal del tanque caliente se pasa por el intercambiador transfiriendo el calor al aceite frío, el cual se dirigirá a la zona de generación de vapor al igual que durante el funcionamiento normal de la planta. La mezcla de nitratos, una vez fría, sigue su camino hasta el primer tanque donde se mantiene hasta que haya un exceso de absorción de energía o se quiera mantener “cargado” el sistema de almacenamiento.

Hemos indicado que éste es un sistema de almacenamiento indirecto que lo que quiere decir es que el fluido utilizado para captar y transportar la energía térmica y el empleado para almacenarla son diferentes. Este mismo sistema sería directo si en el campo solar estuviese circulando la mezcla de nitratos en lugar del aceite térmico.

En los últimos años se están llevando a cabo numerosas investigaciones con el objetivo de sustituir el aceite por otro tipo de fluidos, principalmente sales fundidas [36, 52]. Un ejemplo de estas investigaciones es el proyecto MSLOOP 2.0 en el que participa como socio el grupo de investigación Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados, en el que se ha desarrollado esta investigación. Éste es un proyecto englobado en una categoría que se denomina “*Fast track to innovation*” y está financiado por la Unión Europea dentro del programa H2020. El proyecto está basado en el desarrollo de un prototipo de planta cilindro-parabólica que utiliza una mezcla de sales ternarias optimizada como fluido caloportador y de almacenamiento. Esta innovación, junto con la hibridación con un módulo basado en la combustión de biomasa, da como resultado una planta que permite la producción acompañada a la demanda y se alimenta completamente de energías renovables. Desde el punto de vista económico, este desarrollo estima una reducción del LCOE de las plantas cilindro-parabólicas en un 20% [88].

A día de hoy, tan sólo la planta Archimede de 5 MW (Siracusa, Sicilia) de Enel funciona utilizando las mismas sales fundidas como fluido caloportador y de almacenamiento [89], aunque, por ejemplo, en China hay varios proyectos en diversas fases de desarrollo que implementarán esta



tecnología. Algunos de estos proyectos son Chabei, Dacheng o Gansu Akesai, todos ellos utilizarán la la Sal Solar e incorporaran sistemas de almacenamiento de hasta 16 horas basados en este mismo fluido [23].

### 2.3.1.2. Sistema de almacenamiento directo de dos tanques

Este es el sistema de almacenamiento más común en las plantas comerciales de torre central con almacenamiento. La principal diferencia con las plantas sin almacenamiento (generación directa de vapor) se encuentra en que el fluido caloportador son sales fundidas en lugar de agua. La segunda diferencia clave es la incorporación de los dos tanques de almacenamiento. Esto lo podemos ver claramente si comparamos la planta de la *Figura 37*, con almacenamiento térmico, con la *Figura 18* en la que mostrábamos una planta de torre sin almacenamiento térmico.

Siguiendo el esquema presentado en la *Figura 37*, las sales fundidas se bombean desde el tanque frío (línea azul), que se encuentra a una temperatura entre 250 y 270 °C, hasta el receptor en lo alto de la torre. Allí, absorben la radiación solar calentándose hasta aproximadamente 560 °C y se las dirige hasta el tanque caliente (línea roja).

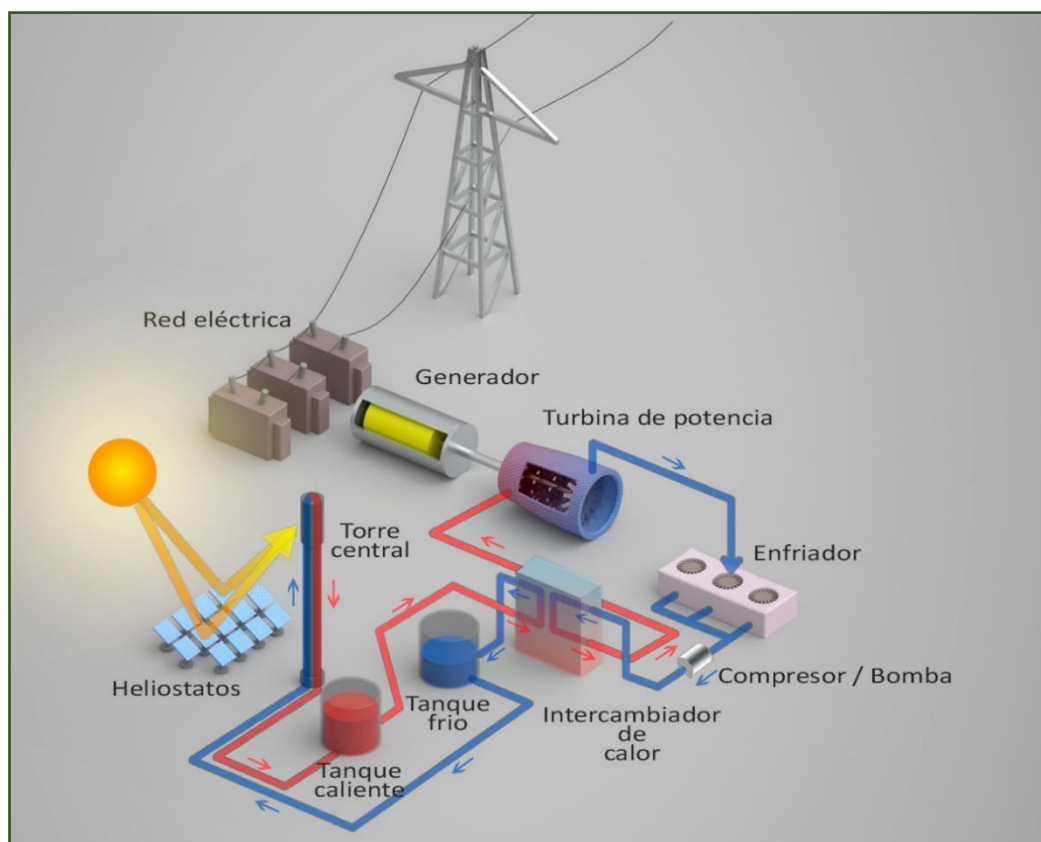


Figura 37. Esquema de una planta de torre central con almacenamiento en sales fundidas.



En las horas del día en que hay demanda de electricidad, el fluido caliente sale del tanque hasta el intercambiador de calor que hace de nexo con el área de generación eléctrica. En él, en distintas etapas de intercambio, va transfiriendo el calor al ciclo agua-vapor hasta que a la salida del mismo se ha obtenido vapor sobrecalentado. La sal una vez ha cedido su calor, circula hasta el tanque frío y desde él vuelve a ser bombeada hacia la torre para continuar el ciclo de producción.

Dentro de la tecnología de torre central, este sistema de almacenamiento directo en dos tanques demostró su viabilidad a mediados de los 90 con la planta de demostración Solar Two en el desierto de Mojave (Estados Unidos). A día de hoy existen plantas comerciales, tales como Gemasolar en Sevilla (España) operativa desde 2013 o Crescent Dunes en Tonopah (Estados Unidos) operativa desde 2015 que tienen en funcionamiento este tipo de sistema [26, 84]. Revisando los proyectos que se encuentran actualmente en construcción y desarrollo vemos que existen más de 1400 MW de esta tecnología que entraran en funcionamiento en los próximos años [23]. Las apuestas de mejora de la tecnología indican que el objetivo se encuentra en optimizar este modelo. Este es el objetivo principal de esta tesis, la búsqueda de nuevos fluidos que puedan funcionar como fluido caloportador y de almacenamiento aumentando la temperatura máxima de trabajo de la tecnología y por tanto su rendimiento energético.

### 2.3.2. Almacenamiento en forma de calor latente

En este tipo de almacenamiento, el calor almacenado/cedido está involucrado en un cambio de estado, por lo que el proceso se produce a una temperatura constante. La capacidad de almacenamiento teórica en forma de calor latente tiene una capacidad alrededor de entre 3 y 4 veces la de los sistemas basados en calor sensible [49]. Un esquema del rango de operabilidad de este tipo de sistemas se muestra en la *Figura 38*.

Aunque la teoría indica que el proceso de almacenamiento como calor latente se realiza sin variación de temperatura, en realidad, hay una cierta parte del calor almacenado que lo hace en forma de calor sensible, aunque éste es muy inferior al correspondiente al cambio de estado. Es por ello que durante el diseño se tiene en cuenta la energía que el material absorbe cuando su temperatura aumenta desde que se encuentra “frío” o descargado hasta la de cambio de fase, el propio calor asociado a éste y, por último, el correspondiente al calentamiento desde la temperatura de cambio de estado hasta la de almacenamiento “caliente” o cargado [84].

$$Q = \int_{T_1}^{T_{cf}} m \cdot C_{p1} dT + m \cdot \Delta h_{cf} + \int_{T_{cf}}^{T_2} m \cdot C_{p2} dT \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde  $Q$  es el calor almacenado o cedido por el medio,  $m$  es la masa de material,  $C_{p1}$  es el calor específico del material en el estado en que se encuentra a la temperatura inicial  $T_1$ ,  $\Delta h_{cf}$  es el calor específico de cambio de fase del material a la temperatura  $T_{cf}$  y  $C_{p2}$  es el calor específico del material en el estado en que se encuentra a la temperatura final  $T_2$ .

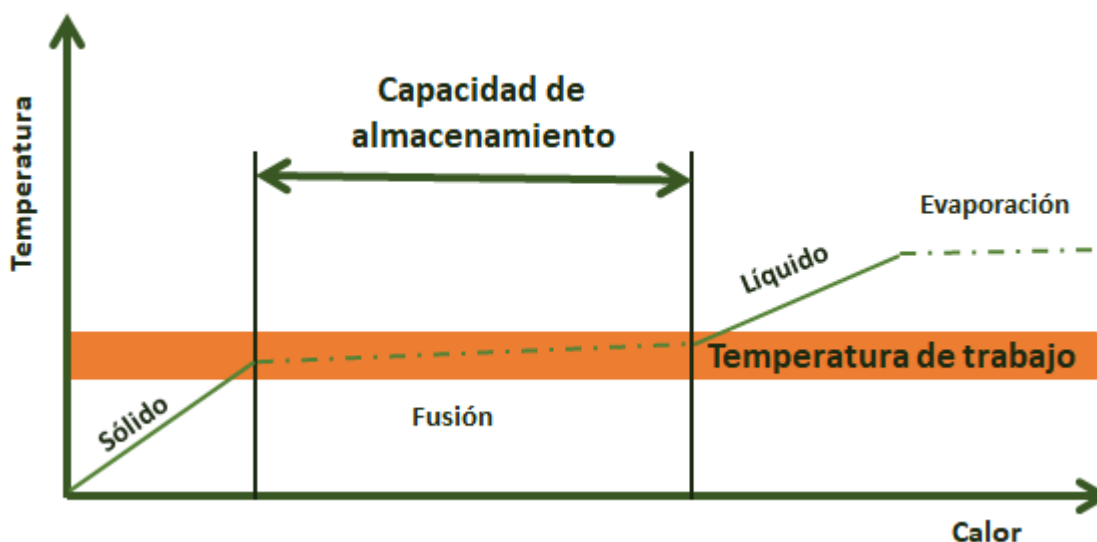


Figura 38. Rango de operatividad de un sistema de almacenamiento térmico mediante calor latente de fusión. Fuente: [49]

El cambio de estado de líquido a gas es el que mayor cantidad de calor involucra, sin embargo, está asociado a un gran aumento del volumen. Esto conlleva grandes dificultades en el diseño de los equipos y es por ello que las líneas de investigación han estado focalizadas en sistemas sólido-líquido. Este tipo de sistema también tiene desventajas, como el hecho que hay que tener en cuenta que el mecanismo de transferencia de calor va cambiando entre conducción y convección lo que afecta enormemente al diseño de los equipos de intercambio [90]. También se han estudiado sistemas de cambios de fase sólido – sólido, que, aunque presentan menor capacidad de almacenamiento, serían muy manejables ya que no tienen riesgo de fugas y prácticamente no hay variaciones de volumen. Sin embargo, dado que las entalpías de cambio de fase suelen ser considerablemente inferiores a las de cambio de estado estos sistemas no han sido objeto de investigaciones mucho más allá que las meramente teóricas. A día de hoy no hay desarrollado ningún proyecto piloto que permita analizar la viabilidad de estos sistemas [84].

Algunos de los materiales que han sido estudiados son parafinas, sales de nitratos alcalinos, carbonatos alcalinos, cloruro sódico, etc. [91]. A estos materiales, cuando se los considera como sistema de almacenamiento térmico, se los denomina materiales de cambio de fase y comúnmente

se los conoce como materiales PCM por sus siglas en inglés *Phase Change Materials*. La mayor desventaja que tiene este tipo de almacenamiento es que los materiales presentan bajas conductividades térmicas lo que hace que los tiempos de carga y descarga del sistema sean demasiado largos para obtener rendimientos aceptables [92].

### 2.3.3. Almacenamiento en forma de energía termoquímica

El principio del almacenamiento termoquímico se basa en la creación – ruptura de enlaces químicos, lo cual lleva asociada una absorción – emisión de energía, es decir, son reacciones endotérmicas (cuando el sistema se está cargando para almacenar) y exotérmicas cuando se requiere la energía. Las reacciones que se producen, por tanto, se pueden esquematizar como:

Proceso de carga del sistema de almacenamiento:  $C + \text{Calor} = A + B \quad (\Delta H > 0)$

Proceso de descarga del sistema de almacenamiento  $A + B = C + \text{Calor} \quad (\Delta H < 0)$

Es necesario que la reacción en que se base el sistema sea completamente reversible de forma que pueda soportar un número muy alto de ciclos sin sufrir degradación. Las ventajas de este tipo de almacenamiento se encuentran en que permiten una alta densidad de energía almacenada lo que disminuye las necesidades de superficie/volumen de almacenamiento y por tanto los costes. Por otro lado, no sufren pérdidas térmicas y en principio, los productos con la energía almacenada permiten su transporte en caso que fuera necesario [84, 93].

En los últimos años diversas investigaciones relativas al almacenamiento termoquímico se han centrado en la utilización de hidruros metálicos. Todos ellos, como observamos en la *Tabla 4*, presentan a priori capacidades de almacenamiento mucho mayores que la mezcla de nitratos utilizada actualmente, por lo que tienen un gran potencial para ser utilizados como medios de almacenamiento [94].

*Tabla 4. Rangos de operación y entalpías de reacción de distintos hidruros metálicos en comparación con la Sal Solar tecnológicas. Fuente: [94]*

Material	Rango T (°C)	Rango de presión (bar)	Entalpía de reacción (kJ/mol)
Hidruro de Titanio	650 - 700	1 - 3	150
Hidruro de Magnesio	450 - 500	40 - 100	75
Hidruro de Calcio	1100 - 1400	1 - 5	186
Sal Solar (60%NaNO <sub>3</sub> +40%KNO <sub>3</sub> )	300 - 550	Atmósferico	15

Un ejemplo relevante de ello son las investigaciones llevadas a cabo por Rönnebro et al., centrados en hidruros de magnesio, hidruros de calcio e hidruros de titanio, siendo estos últimos los que han proporcionado resultados más prometedores [94]. El sistema que proponen se compone de dos tanques, uno de ellos trabaja a 675 °C y es en él donde se produce la carga y descarga de energía. Cuando el sistema está descargado, el tanque contiene hidruro de titanio. Cuando se hace llegar la energía absorbida en el campo solar al sistema, el hidruro de titanio se descompone a través de la reacción endotérmica liberando hidrógeno que se almacena en un segundo tanque a temperatura ambiente. Los dos tanques están conectados para permitir el paso del hidrógeno al tanque a elevada temperatura.

Aunque los sistemas comentados tienen un gran potencial teórico, la implementación de la tecnología conlleva grandes dificultades técnicas. Algunas de ellas son trabajar con gases explosivos a alta temperatura, la baja eficiencia en la transferencia de calor del fluido caloportador procedente del campo solar a los compuestos del sistema termoquímico o las dificultades que el contacto entre los compuestos reactivos sea efectivo cuando se quiere recuperar la energía del sistema.

#### **2.4. Propiedades de los fluidos para captación de calor y almacenamiento térmico**

Los materiales candidatos para trabajar como sistema de almacenamiento de energía deben cumplir una serie de requisitos como son [26, 78]:

- Alta densidad de energía. Esto quiere decir que se busca maximizar la cantidad de energía térmica almacenada por unidad de volumen, minimizando por tanto el espacio necesario para la instalación del sistema.
- Buena transferencia de calor entre el fluido caloportador y el de almacenamiento (en caso que éstos sean distintos como ocurre hoy en día).
- Resistencia mecánica y química.
- Compatibilidad química entre el fluido caloportador, el sistema de intercambio de calor y el material de almacenamiento térmico.
- Máxima reversibilidad en los ciclos de carga y descarga durante el mayor número de ciclos posible.
- Bajo coste.
- Pérdidas de calor bajas.

- Bajo impacto medioambiental.

Hasta la actualidad, las sales fundidas son consideradas como la mejor opción para trabajar como fluido caloportador y de almacenamiento en las plantas termosolares [95, 96], en consecuencia, es el medio al que mayor recursos y esfuerzo se dedica en el área de investigación. La experiencia en numerosas plantas comerciales que utilizan la mezcla de nitratos 60%  $\text{NaNO}_3$  + 40%  $\text{KNO}_3$ , ha demostrado que es posible superar las dificultades técnicas de su utilización y que su integración ha supuesto un aumento de la eficiencia de las plantas. El sistema termosolar comercial con mayores rendimientos es el de torre central con sistema de almacenamiento directo, es decir, las plantas termosolares que utilizan sales fundidas como fluido caloportador y de almacenamiento. Por ello, el escenario ideal es una nueva generación de plantas termosolares basadas en este sistema pero con un fluido que aumente el rango de operación, especialmente la temperatura máxima de trabajo y que mejore las propiedades térmicas y químicas de las sales fundidas actuales [36, 90, 97, 98].

Por este motivo, este estudio se centrará únicamente en las sales fundidas como fluido a evaluar para su integración en la tecnología termosolar, y específicamente, en la tecnología de torre central. Para cumplir los requisitos indicados previamente, las sales fundidas deben tener unas propiedades físico-químicas adecuadas para este fin. A continuación, se van a detallar las propiedades más importantes, así como el motivo de su importancia y los rangos de valores más adecuados en cada caso.

#### ***2.4.1. Temperatura de fusión y congelación***

La temperatura de fusión se define como aquella temperatura a la que un sólido pasa a estado líquido a una presión estándar de 1 atmósfera. De igual manera, la temperatura de congelación es la equivalente al proceso inverso, en el que un líquido pasa a estado sólido. En condiciones ideales, este cambio de estado se produce a temperatura constante. Sin embargo, como veremos, la realidad es que la conversión completa de sólido a líquido y de líquido a sólido de una determinada masa de sustancia, se produce en un rango de temperaturas y, por tanto, es necesario establecer un criterio a partir del cual definir qué valor es el que tomamos como temperatura de fusión y congelación.

La temperatura de fusión y congelación podría decirse que es, junto con la temperatura de degradación, la propiedad más importante de un fluido a la hora de valorarlo como material para la captación de energía termosolar y el almacenamiento en forma de calor sensible. Aunque existen otras propiedades que son igualmente importantes, la temperatura de fusión se utiliza comúnmente

como criterio base para decidir si merece la pena profundizar en el estudio del material en cuestión. Aunque generalmente se habla de la temperatura de fusión, en realidad lo más crítico es la temperatura de congelación. Una vez que las sales se cargan por primera vez en la planta y se funden, la operación óptima haría que éstas se mantuvieran en estado líquido hasta el fin de la vida de la planta. Sin embargo, durante la noche, así como en periodos nublados y de bajas temperaturas, los fluidos caloportadores y de almacenamiento de las plantas termosolares sufren una gran disminución de temperatura que podría llegar a provocar la solidificación de los mismos. Las plantas deben estar provistas de mecanismos para evitar la congelación de los fluidos en las tuberías y equipos, así como para poder calentar el fluido hasta su temperatura de entrada al campo solar en caso que ésta haya disminuido demasiado por periodos en los que no ha circulado [96]. Cuanto menor sea la temperatura de congelación del fluido menor será el coste energético que supondrá mantenerlo en estado fundido y, por tanto, el impacto en los costes de operación y mantenimiento (O&M) será también más reducido.

#### **2.4.2. Estabilidad térmica**

La estabilidad térmica de un fluido se puede definir como el rango de temperaturas en las que el fluido puede ser calentado sin que se produzca ninguna reacción química que modifique su composición ni su masa, ni se produzca un cambio de estado en el mismo.

La estabilidad térmica de un fluido viene definida por su temperatura de degradación, la cual es una propiedad considerada igual de crítica que el punto de fusión/congelación para ser considerados aptos para su uso como fluido caloportador o de almacenamiento en las plantas termosolares. Teniendo en cuenta la definición dada para la estabilidad térmica, la temperatura de degradación será aquella temperatura por encima de la cual el fluido comienza a vaporizarse o se producen reacciones químicas en su seno que implican una pérdida de masa y/o un cambio en su composición.

En algunos casos se puede decir que la degradación de los fluidos utilizados marca la temperatura máxima a la que puede operar la planta. En otros casos en los que la estabilidad térmica del fluido es muy elevada, la temperatura máxima de operación está definida por otros parámetros, principalmente, por la resistencia de los materiales. La temperatura máxima a la que trabaja el fluido caloportador define la temperatura del ciclo de vapor y, por tanto, la producción de electricidad de la planta [49, 99].

### 2.4.3. Densidad

La densidad es la relación entre la cantidad de masa de una sustancia y el volumen que ocupa la misma. Esta propiedad física tiene una gran dependencia de la presión y de la temperatura. El impacto de ambas es especialmente grande en el caso de los gases y se va reduciendo en el caso de los líquidos y los sólidos. En esta investigación, que está centrada en la utilización de sales fundidas, el estado del fluido que nos interesa es siempre líquido. Normalmente, en las plantas termosolares estos fluidos trabajan a presiones cercanas a la atmosférica por lo que sólo tendremos en cuenta la influencia que la temperatura pueda tener en la densidad.

Numerosas investigaciones de sales fundidas han mostrado que la densidad de este tipo de compuestos sigue un comportamiento lineal y decreciente con la temperatura [100-102]. Es decir, sigue una ecuación del tipo:

$$\rho = a - b \cdot T$$

Ecuación 8

Respecto a los valores óptimos de la densidad de las sales fundidas utilizadas en la tecnología termosolar, hay que tener en cuenta dos fenómenos contrapuestos. Por un lado, interesa que los fluidos tengan valores altos de densidad. Entre dos fluidos con la misma capacidad de absorber y almacenar la radiación solar, el más denso requiere menor volumen para proporcionar las mismas prestaciones energéticas. Esto se traduce en un menor tamaño de los equipos de la planta, tanques de almacenamiento, bombas, tuberías y receptor, y, por tanto, también del campo solar [103].

Por otro lado, cuanto mayor es la densidad de los fluidos mayor es el consumo energético de las bombas, aumentando los costes de operación de la planta. Por tanto, desde el punto de vista de la inversión en equipos y terrenos interesan fluidos densos, pero es necesario alcanzar una situación de compromiso ya que cuanto más densos también es más difícil hacerlos circular por las conducciones y se requiere por tanto un mayor consumo energético [104].

### 2.4.4. Calor específico

El calor específico es la capacidad calorífica de una determinada unidad de masa de una sustancia, en nuestro caso tomaremos un gramo. Se define como la cantidad de energía que un gramo de sustancia absorbe o emite cuando la temperatura varía un grado centígrado [49].

Cuando se consideran fluidos para almacenamiento térmico en termosolar, el calor específico es una propiedad crítica. Como se vio en la *sección 2.3.1 Almacenamiento en forma de calor sensible*, para un rango de temperaturas de operación dado, esta propiedad es la que determina la cantidad de calor que va a poder captar y almacenar el sistema [105].

El calor específico es una propiedad intensiva, esto quiere decir que no depende de la cantidad de masa que se tenga, sin embargo, sí depende de otras condiciones como son la presión y la temperatura. No se debe confundir el calor específico con la capacidad calorífica que sí es dependiente de la cantidad de materia. La relación entre capacidad calorífica y calor específico de un determinado material viene dada por:

$$C = m \cdot C_p \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde C es la capacidad calorífica, m es la cantidad de masa del material y  $C_p$  es el calor específico.

A la vista de la *Ecuación 9*, cuanto mayor sea el calor específico del fluido que se utilice en una planta termosolar, menor masa de fluido necesitaremos para tener una misma capacidad calorífica y por tanto para almacenar la misma cantidad de energía.

#### **2.4.5. Capacidad calorífica volumétrica y densidad energética**

En las plantas industriales, aparte de la cantidad de masa, es incluso más crítico el volumen requerido por el fluido. Por ello es común que se hable de la capacidad calorífica volumétrica la cual se determina según indica la *Ecuación 10*. La capacidad calorífica volumétrica se define, por tanto, como la cantidad de energía que absorbe o cede un determinado volumen de una sustancia cuando la temperatura varía un grado centígrado.

$$C_v = \rho \cdot C_p \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde  $C_v$  es la capacidad calorífica volumétrica,  $\rho$  es la densidad del material y  $C_p$  es el calor específico.

Un fluido que tenga alta densidad y alto calor específico presenta grandes ventajas como fluido de almacenamiento ya que, para una misma cantidad de energía almacenada, requerirá menor cantidad de masa y ocupará un menor volumen, por lo que los equipos asociados podrán ser más pequeños. Esto se traduce en que la utilización de fluidos de alta densidad y alto calor



específico implica unos menores costes de inversión dedicados al área de captación y almacenamiento térmico [49].

Uno de los parámetros más utilizados a nivel industrial para valorar la capacidad de almacenamiento de los fluidos es la densidad energética (DE). La densidad energética es la capacidad de un material para almacenar energía en un determinado espacio.

Este parámetro se determina a partir de la capacidad calorífica volumétrica del fluido y del rango de temperaturas de operación del mismo. Este parámetro es importante a la hora de determinar el volumen de los tanques de almacenamiento de la planta ya que es inversamente proporcional a este [106]. Partimos de que cuando utilizamos el calor sensible de un fluido para almacenar energía, la cantidad máxima de calor que este puede almacenar podemos referirla a la cantidad de masa de fluido mediante la *Ecuación 11*:

$$Q = m \cdot C_p \cdot (T_{frío} - T_{caliente}) \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde Q es el calor máximo que puede almacenar el fluido cuando trabaja entre las temperaturas definidas en planta para el tanque frío y caliente, m es la masa total de fluido en el sistema de almacenamiento,  $C_p$  es el calor específico del fluido y  $T_{frío}$  y  $T_{caliente}$  son las temperaturas del fluido en el tanque de almacenamiento frío y caliente respectivamente. Por tanto, este parámetro podríamos definirlo como la densidad energética másica. De cara a los costes de inversión de una planta CSP (CAPEX) es más interesante cuantificar el volumen necesario para una determinada cantidad de energía almacenada ya que esto impacta directamente en el coste de los tanques de almacenamiento.

Por ello, partiendo de la misma estructura de *Ecuación 11*, se define la densidad energética (DE) como la cantidad de calor almacenada por cada unidad de volumen del fluido, mediante la *Ecuación 12*:

$$DE = \rho \cdot C_p \cdot (T_{frío} - T_{caliente}) \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde DE es la densidad energética,  $\rho \cdot C_p$  es la capacidad calorífica volumétrica y da idea de la capacidad de almacenamiento de cada unidad de volumen del fluido y  $T_{frío}$  y  $T_{caliente}$  son las temperaturas del fluido en el tanque de almacenamiento frío y caliente respectivamente.

Dado que tanto la densidad como el calor específico son propiedades físicas que dependen de la temperatura en realidad la DE se calcularía mediante la *Ecuación 13*:

$$Q_v = \int_{T_{\text{frío}}}^{T_{\text{caliente}}} \rho \cdot C_p dT$$
Ecuación 13

Es muy común que en las sales fundidas la variación de estas propiedades no sea demasiado elevada, y es posible tomar un valor medio en el rango de temperaturas [106]. Pero esto depende de cada fluido y de la exactitud que necesitemos en cada momento para los cálculos.

La capacidad calorífica volumétrica ( $\rho \cdot C_p$ ) es un parámetro interesante desde el punto de vista de cálculos de diseño de la planta y también desde el punto de vista comparativo, ya que permite de una manera sencilla comparar dos fluidos, siempre que estos puedan trabajar en un rango de temperaturas similar. Cuanto mayor es este parámetro significa que podemos almacenar más energía en un menor volumen de fluido. En ese caso el tamaño requerido de los tanques es también menor y se reducen los gastos de inversión de la planta por menores requerimientos de acero.

#### 2.4.6. Viscosidad

El concepto de viscosidad apareció por primera vez en 1687 en el libro “*Philosophiae Naturalis. Principia Mathematica*” de Isaac Newton. En él, sus estudios le llevaban a afirmar que cuando se aplica una fuerza de cizalla a un fluido la resistencia ejercida por este, si el resto de factores se mantiene, es proporcional a la velocidad a la que las partes del fluido se separan entre sí. De aquí surge que existe una proporcionalidad entre la fuerza por unidad de superficie ejercida sobre el fluido y el gradiente de velocidades que se genera en el mismo. Esta proporcionalidad está representada por la viscosidad y se puede definir como la resistencia al deslizamiento de un fluido.

$$\sigma = \mu \cdot \frac{dy}{dt} = \mu \cdot \dot{\gamma}$$
Ecuación 14

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo por unidad de área o esfuerzo de cizalla ( $F/A$ ),  $\frac{dy}{dt}$  o  $\dot{\gamma}$  es el gradiente de velocidades, denominado comúnmente velocidad de deformación o velocidad de cizalla y  $\mu$  es la viscosidad. A esta viscosidad se la denomina viscosidad dinámica o absoluta.

Existe otra viscosidad denominada cinemática que también se utiliza comúnmente para los cálculos fluidodinámicos de la planta. La viscosidad cinemática, como se puede ver en la [Ecuación 15](#) es el cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad del fluido [104].

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$
Ecuación 15

Donde  $\nu$  es la viscosidad cinemática,  $\mu$  es la viscosidad dinámica o absoluta y  $\rho$  es la densidad del fluido.

La viscosidad dinámica o absoluta se mide en el sistema internacional en pascales por segundo (Pa·s) mientras que la viscosidad cinemática se mide en  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Al igual que la densidad, la viscosidad es también una propiedad de gran importancia en la tecnología termosolar, por ello la viscosidad cinemática ( $\nu$ ) es un parámetro de gran valor. Valores de viscosidad adecuados aseguran que el fluido puede transportarse por la planta minimizando los requerimientos de energía [104].

La viscosidad cinemática es un parámetro que se utiliza muy comúnmente en las áreas de la fluidodinámica y la transferencia de calor. En estas dos áreas es muy común que se engloben varias propiedades físicas de los fluidos en un mismo parámetro adimensional. Algunos ejemplos, aunque existen muchos más, de números adimensionales que incluyen la viscosidad cinemática son el número de Reynolds (Re), el número de Prandtl (Pr) o el número de Grashof (Gr), cuyas ecuaciones se muestran a continuación [104]:

$$\text{Re} = \frac{V \cdot D}{\nu}; \quad \text{Pr} = \frac{\nu}{\alpha}; \quad \text{Gr} = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot L^3}{\nu^2}; \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde  $V$  es la velocidad lineal del fluido,  $D$  es el diámetro de tubería,  $\nu$  es la viscosidad cinemática,  $\alpha$  es la difusividad térmica,  $g$  es la gravedad,  $\beta$  es el coeficiente de expansión térmica,  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura entre la pared de una tubería y el seno del fluido que circula por ella, y  $L$  es la longitud de la tubería.

Históricamente, el método más común para determinar la viscosidad en sales fundidas en el pasado ha sido el método oscilatorio ya que es el que mejor funcionaba a altas temperaturas [107]. El principal problema relativo a este método es que los resultados reportados hasta la actualidad se han llevado a cabo en sistemas fabricados por los propios investigadores lo que lleva a que haya una gran variabilidad de unos resultados a otros. Además, los resultados obtenidos con él implican numerosas aproximaciones debido a la complejidad matemática de los cálculos, lo que lleva a que haya una gran incertidumbre en los resultados que es difícil de cuantificar [108]. Por otro lado, tiene la desventaja de que precisa largos tiempos de ensayo y sobre todo que requiere valores muy precisos de la densidad del fluido [95].

En la actualidad el método rotatorio es el que tiene una mayor presencia debido al desarrollo de equipos comerciales de gran sencillez de manejo que permiten la medida de este parámetro de una manera rápida, sencilla y con alta precisión. Por otro lado, los reómetros rotatorios comerciales son mucho más versátiles que el resto de equipos comentados ya que permiten estudiar tanto fluidos newtonianos como no newtonianos, y es por ello que, aunque también resultan más costosos, los centros de investigación optan, cada vez más, por la adquisición de este tipo de equipos. Este ha sido el método utilizado en esta investigación y será explicado en detalle en la sección dedicada al procedimiento experimental.

Como se ha comentado anteriormente, las sales fundidas a alta temperatura se comportan como un fluido newtoniano, por tanto, durante la operación de las mismas sólo se consideran variaciones en la viscosidad debidas a la temperatura. Respecto a este punto, la viscosidad de las sales fundidas que han sido estudiadas como almacenadores de energía, han mostrado mayoritariamente un comportamiento con la temperatura que, como se puede ver en la [Ecuación 17](#), sigue el tipo de ecuación de Arrhenius [101, 109-111]:

$$\mu = A \cdot e^{(-k/T)} \quad \text{Ecuación 17}$$

Sin embargo, algunos autores han propuesto correlaciones polinómicas de segundo y tercer grado e incluso lineales que reproducen fielmente los datos experimentales en determinados rangos de temperatura [101].

## 2.5. Materiales de construcción para plantas termosolares de torre central

En las plantas termosolares, la temperatura de operación y la compatibilidad con los fluidos del proceso son los criterios más importantes a la hora de seleccionar los materiales de construcción. La tecnología de torre central en la actualidad trabaja en un rango de temperaturas entre 290 °C y 565 °C [26] y en este trabajo se busca alcanzar temperaturas de al menos 700 °C, utilizando para ello, sales fundidas que tengan propiedades físico-químicas adecuadas para esta tecnología. Este cambio en las condiciones de operación, requiere una revisión de los materiales utilizados actualmente.

A la hora de seleccionar los materiales a utilizar en una planta industrial, por un lado, se tiene en cuenta que cumplan los requerimientos mecánicos de la operación. Por otro lado, es crítico que sean suficientemente resistentes a la corrosión del medio. Los niveles aceptables de corrosión en entornos industriales, y específicamente en los puntos más críticos de las plantas termosolares se

estiman en un máximo de entre 100 – 500 micras al año. Esta estimación se hace tomando como referencia que las plantas se diseñan para una vida útil de 30 años [29, 112].

Los materiales mayoritariamente utilizados en las plantas industriales, de prácticamente cualquier tipo de producción, son los aceros. A la hora de seleccionar el tipo de acero a utilizar en una determinada aplicación existen numerosos parámetros a tener en cuenta, pero uno de los más importantes es la temperatura de operación.

Para temperaturas por debajo de 370 °C generalmente se suelen utilizar aceros al carbono o aceros de baja aleación, es decir, que tienen pequeñas cantidades de otros aleantes. Incluso, cuando la operación no tiene grandes requerimientos de resistencia mecánica ni resistencia a la corrosión estos materiales se pueden llegar a utilizar hasta temperaturas de 500 °C [113]. Sin embargo, en el caso de las sales fundidas de la tecnología termosolar esto no es recomendable ya que éstas tienen un carácter corrosivo elevado y por tanto se suelen emplear aceros inoxidables en todas las partes de la planta donde se superan los 350 °C.

En otras aplicaciones industriales donde las condiciones de temperatura y corrosión son extremas y se necesitan materiales con buenas propiedades mecánicas se utilizan aleaciones base níquel. En la tecnología termosolar, las aleaciones base níquel se utilizan únicamente en las plantas de torre central en partes puntuales del receptor [114]. Sin embargo, teniendo el objetivo de desarrollar fluidos que permitan trabajar a temperaturas por encima de los 700 °C, es necesario tener en mente la posibilidad de emplear este tipo de aleaciones en otras zonas de la planta en contacto con las sales fundidas.

### **2.5.1. Aceros inoxidables**

Cuando los aceros al carbono y los de baja aleación no son capaces de cumplir los requerimientos de resistencia a la temperatura y/o a la corrosión de un determinado proceso se utilizan aceros inoxidables. Un acero inoxidable se denomina a aquel acero que tiene un porcentaje de cromo superior al 10% [113]. Se denominan inoxidables porque estos materiales, al estar en contacto con el oxígeno del ambiente forman una capa muy fina de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que protege al material y evita que desarrolle la típica capa de herrumbre (óxidos de hierro) de otros aceros con contenidos de cromo menores.

Los aceros inoxidables se clasifican en función de su estructura cristalina, y en función de ésta tenemos:

- Ferríticos: estos aceros se caracterizan porque pueden tener un contenido en cromo superior a otras familias de aceros y este está combinado con una baja cantidad de carbono, máximo 0,12%. Esta combinación hace que la estructura cristalina de la ferrita sea la única estable en todo el rango de temperaturas. La ferrita o fase  $\alpha$  es una fase que cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y que tiene una solubilidad muy baja de carbono. El cromo es un alfégeno o estabilizador de la fase alfa ( $\alpha$ ), por lo que cuando el contenido en cromo es superior al 12% la ferrita es la única fase estable en todo el rango de temperaturas.

Los aceros ferríticos presentan buena resistencia a la oxidación, a la corrosión bajo tensión y a los ciclos térmicos debido a que tienen buena conductividad térmica y bajos coeficientes de expansión térmica. Al aumentar la temperatura, son susceptibles de experimentar crecimiento de grano, lo que les hace disminuir su límite elástico, aumentando la dureza y disminuyendo su resistencia a la tracción. Estos aceros no pueden ser utilizados en aplicaciones con temperaturas de trabajo en el rango de los 370 – 650 °C ya que se produce la precipitación intragranular de una fase de ferrita enriquecida en cromo que hace que aumente la dureza y se produce lo que se conoce como fragilización del acero. Este fenómeno tiene como temperatura asociada 475 °C y es reversible si se vuelve a calentar la aleación hasta 590 °C [113, 115].

- Austeníticos: la principal característica de los aceros austeníticos es que tienen un porcentaje elevado de níquel en su composición, de hecho, se puede decir que los aceros inoxidables austeníticos son aleaciones terciarias de hierro, cromo y níquel, con porcentajes de cromo entre el 16 y el 25% y entre un 7 y un 20% de níquel [116]. El níquel es un estabilizador de la fase gamma ( $\gamma$ ) que es la correspondiente a la austenita. La estructura cristalina de la austenita es cúbica centrada en las caras (CCC), con los átomos de hierro en cada uno de los vértices y las caras del cubo y los átomos de carbono situados en los huecos intersticiales. La austenita es una fase dúctil, blanda y tenaz que en el caso de estos aceros no puede ser endurecida mediante tratamientos térmicos y tan sólo puede hacerse mediante trabajo en frío.

En el diagrama Fe-C, la austenita sólo es estable a temperaturas superiores a 1300 °C, sin embargo, la adición de níquel en porcentajes superiores al 8% estabiliza esta fase hasta la temperatura ambiente. Esto también puede conseguirse con adiciones de manganeso a partir del 12% [113].

Los aceros austeníticos presentan buena resistencia a la corrosión en un amplio rango de temperaturas y especialmente a altas temperaturas por encima de los 800 °C. Sin embargo, el principal problema de este tipo de aceros se produce en el rango de temperaturas entre 450 °C y 800 °C [113]. En ese intervalo tiene lugar el fenómeno denominado sensibilización del acero, en el que se produce la precipitación intergranular del carbono en forma de carburos de cromo. Esto hace que las zonas cercanas a los límites de grano (donde precipitan los carburos) se empobrece en cromo y la aleación se vuelve muy susceptible a la corrosión en esas zonas. Para contrarrestar este efecto se desarrollan aceros con bajo contenido en carbono o se añaden elementos, como el titanio, el niobio o el tántalo, que tienen alta afinidad por el carbono (carburígenos) por lo que precipitan en forma de carburos en lugar del cromo.

Los aceros inoxidables austeníticos son los más utilizados en un gran número de industrias debido a sus buenas propiedades, tanto mecánicas como de resistencia a la corrosión. Es la clase de acero con más variaciones fabricadas, ya que, partiendo de las buenas propiedades que le proporciona de base la fase austenita, existen numerosas posibilidades de mejorar determinadas propiedades mediante la adición de otros elementos a la aleación.

- Martensíticos: los aceros martensíticos se caracterizan porque es posible modificar su dureza mediante tratamientos térmicos. La estructura cristalina de la martensita es una ferrita sobresaturada de carbono. Para su obtención, se suele calentar la aleación hasta la zona de la austenita y después se le somete a un enfriamiento muy rápido o templado. El material obtenido tiene una gran dureza, pero también es muy frágil, y para mejorar esto normalmente se realiza un revenido, que consiste en calentar hasta temperaturas por debajo de 723 °C y después se deja enfriar al aire. Este tipo de aceros combina buenas propiedades mecánicas con una resistencia a la corrosión aceptable hasta temperaturas de 620 °C, y por ello son ampliamente utilizados para la fabricación de álabes de turbina tanto de vapor como de gas que trabajan alrededor de ese nivel de temperaturas [113].
- Dúplex: los aceros dúplex se caracterizan por una estructura bifásica de ferrita y austenita. La proporción de las dos fases se controla mediante la adición de cromo y molibdeno, que son elementos alógenos, y de níquel y nitrógeno que favorecen la formación de la fase gamma o austenita. Combinan, por tanto, las buenas propiedades de los aceros austeníticos y ferríticos, pero también se acentúan sus debilidades. Estos aceros suelen tener cantidades importantes de molibdeno, lo que hace que presenten buena resistencia a la corrosión tanto generalizada como por picadura. Tienen también una resistencia a la

corrosión bajo tensión superior a la de los austeníticos y más resistencia a la tracción y a la fluencia que los ferríticos y austeníticos. Su mayor problema es que al aumentar la temperatura tienen el riesgo de que los aleantes presentes precipiten en forma de fases complejas. Dichas fases provocan la fragilización del acero y reducen su resistencia a la corrosión. Por ello, los aceros dúplex se utilizan en aplicaciones de, relativamente, baja temperatura, encontrándose su óptimo en el rango de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  [113].

En la *Figura 39* se muestra de manera esquemática la clasificación de los aceros inoxidables explicados.

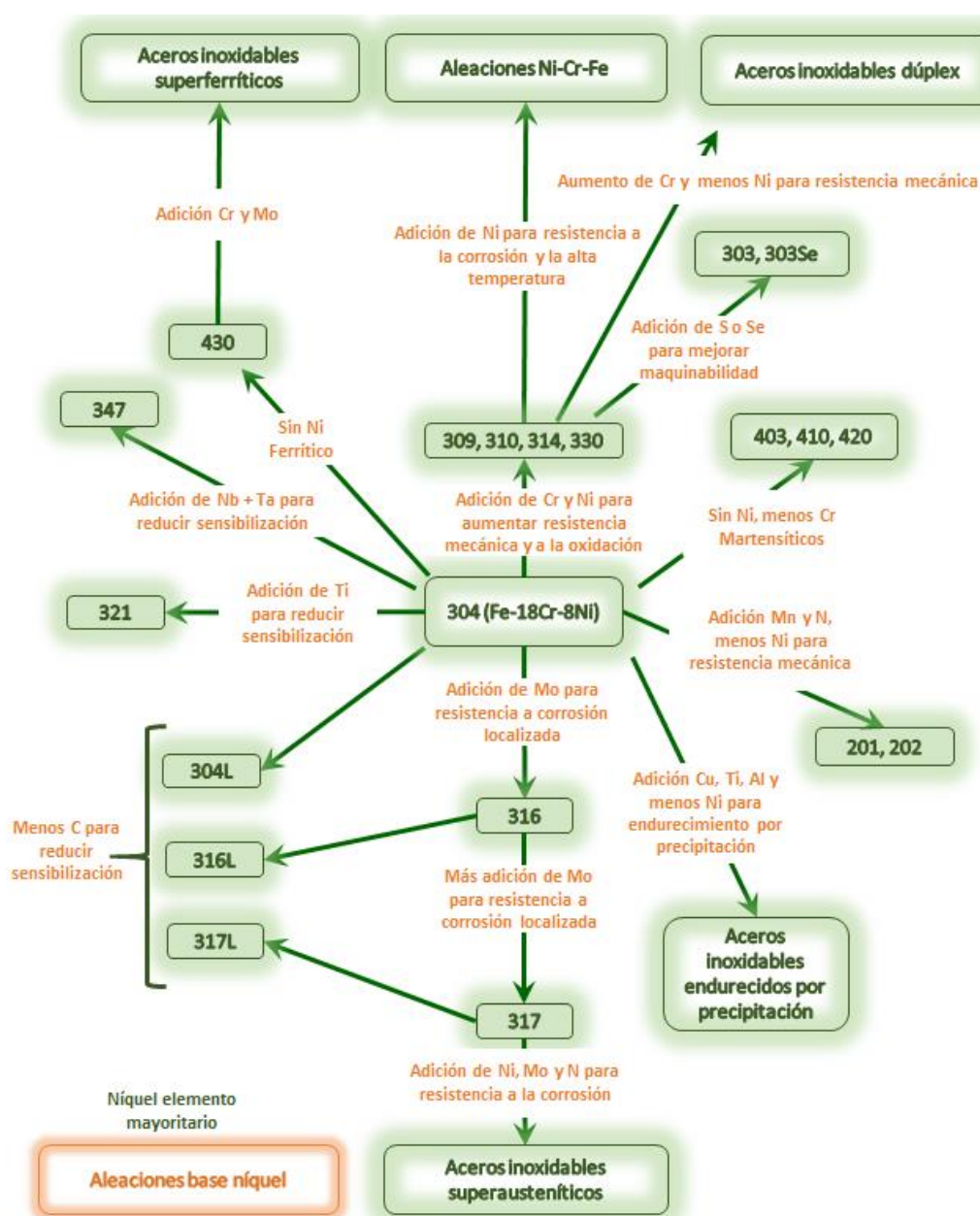


Figura 39. Clasificación de los aceros inoxidables según la norma AISI. Fuente: [117]



La nomenclatura de los aceros que aparece en la *Figura 39*, se corresponde con la norma AISI que fue desarrollada por el Instituto Americano de Hierro y Acero (*American Iron and Steel Institute*). En esta nomenclatura, la serie 300 corresponde con los aceros inoxidable austeníticos mientras que la serie 400 comprende aceros inoxidable ferríticos y martensíticos.

En el esquema de la *Figura 39* se parte del acero inoxidable austenítico 304 que tiene un contenido en cromo del 18% y en níquel del 8%, y a partir de él se indican los aceros inoxidable resultantes de aumentar o reducir los porcentajes de estos elementos, así como de modificar el contenido en otros aleantes.

### 2.5.2. Aleaciones base níquel

Las aleaciones base níquel engloban todas aquellas aleaciones en las que el elemento mayoritario es el níquel. Las principales ventajas de estas aleaciones son alta resistencia mecánica a la tracción, a la deformación y a la fatiga térmica, y buena resistencia a la corrosión y a las vibraciones. Todas estas propiedades se mantienen a temperaturas elevadas. Las aleaciones base níquel tienen una presencia importante en procesos químicos y petroquímicos, nucleares, turbinas de gas y motores de cohetes y en aplicaciones marinas donde los materiales están sometidos a grandes tensiones mecánicas y a ambientes salinos [118].

En la *Figura 40* se muestran las distintas aleaciones base níquel en función de los elementos principales que componen la aleación.

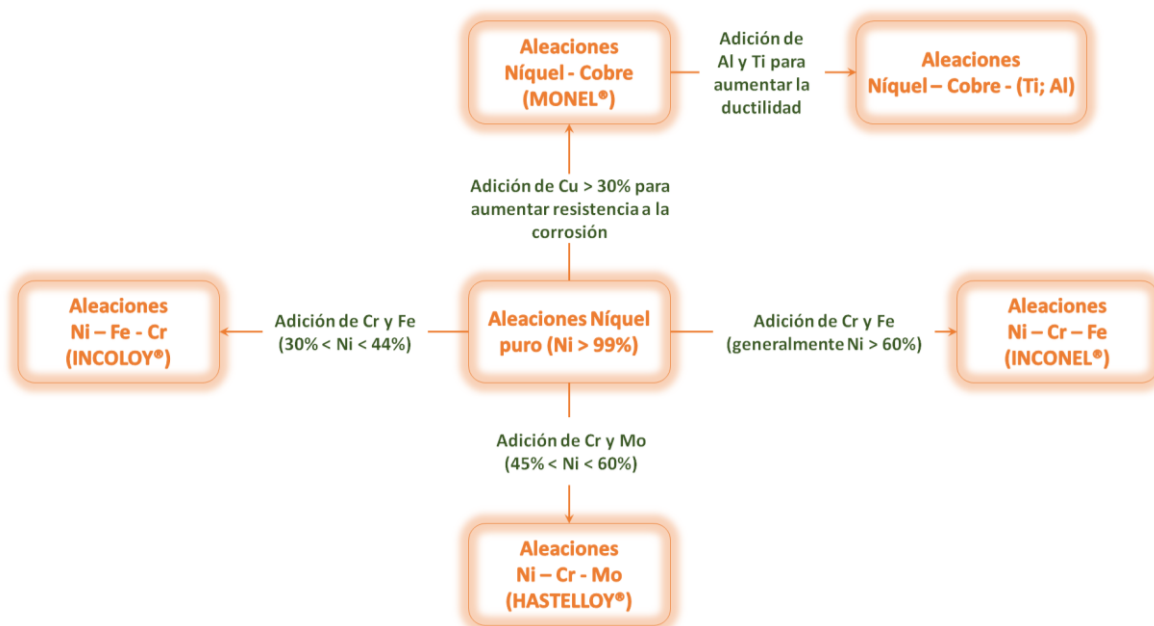


Figura 40. Clasificación de las aleaciones base níquel en base a los elementos que acompañan al níquel Fuente: [119]

Las aleaciones base níquel suelen tener su aplicación óptima a temperaturas alrededor de 850 °C y mantienen las propiedades mecánicas hasta temperaturas de 1100 °C [118] . Estas afirmaciones son válidas en aplicaciones tales como la industria aeronáutica, petrolífera, etc. donde han sido probadas y validadas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que las aleaciones tienen comportamientos diferentes dependiendo de los medios corrosivos en los que se encuentran y esto, combinado con las condiciones de temperatura, puede llevar a comportamientos muy alejados de lo esperado. Por tanto, cuando se plantea utilizar un material en una nueva aplicación, es crítico no extrapolar el comportamiento que ha presentado en otros ambientes y realizar siempre estudios previos tanto de comportamiento mecánico como de resistencia a la corrosión.

En la tecnología termosolar de torre central, las aleaciones base níquel se utilizan en el área del receptor donde la alta concentración de radiación somete a los materiales a temperaturas muy altas [114, 120]. Hasta la actualidad no han sido necesarios en las partes de las plantas en contacto con las sales fundidas ya que en ningún caso se superan los 580 °C y los aceros inoxidable tienen prestaciones suficientes. La búsqueda de fluidos que permitan trabajar en estas plantas, a temperaturas por encima de los 700 °C, hace que sea necesario valorar estas aleaciones.

### 2.5.3. Efecto de los aleantes en los aceros inoxidable y las aleaciones base níquel

Como ya se ha comentado durante la explicación de los distintos tipos de aceros inoxidable y de las aleaciones base níquel, la adición de distintos elementos permite mejorar diferentes propiedades tanto mecánicas como de resistencia a la corrosión. A continuación, se indican el efecto de distintos elementos que se encuentran comúnmente en los aceros y aleaciones base níquel [113, 121-124].

**Fósforo:** se suele mantener en porcentajes inferiores al 0,04% aumentando así ligeramente la resistencia y la dureza del acero.

**Boro:** aumenta la templabilidad del acero. Esto significa que permite mejorar el endurecimiento de la aleación mediante un tratamiento térmico. El boro necesita adiciones extremadamente bajas para hacer notar sus efectos y generalmente estas se encuentran en el rango de 0,0005 – 0,03%.

**Azufre, plomo, selenio, telurio:** aumentan la maquinabilidad de los aceros. Esto quiere decir que favorece que estos puedan ser cortados. El azufre, el selenio y el telurio reaccionan con el

manganeso generando tensiones que hacen que las virutas de acero puedan cortarse con facilidad. El plomo, que es insoluble en la aleación, actúa como un lubricante sólido.

**Manganeso:** está presente en todos los aceros en el rango de 0,03% al 1%. Su función es reaccionar con el azufre para mejorar la maquinabilidad del acero y evitar otros efectos adversos del azufre. Cuando se encuentra en concentraciones superiores forma carburos de manganeso aumentando la resistencia y la dureza y minimizando el peligro de sensibilización del acero.

**Cromo:** aumenta la dureza y la resistencia al desgaste. Disminuye la ductilidad y mejora la resistencia a altas temperaturas, a la oxidación y la corrosión. En contacto con el aire forma una capa de pasivación de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que protege a la aleación.

**Aluminio:** en porcentajes superiores al 2,5%, tiene un efecto similar al cromo cuando las aleaciones están expuestas a ambientes oxidantes a muy altas temperaturas. Forma una capa de pasivación consistente en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La alúmina es más estable termodinámicamente que la cromia por lo que proporciona una mejor protección. Sin embargo, su formación es mucho más lenta y requiere temperaturas muy altas por lo que sólo se utiliza en aplicaciones muy específicas.

**Cobalto:** en grandes proporciones aumenta la resistencia a la corrosión a alta temperatura, especialmente la corrosión en caliente provocada por sulfatos y vanadatos. El cobalto forma espinelas estables en la interfase sustrato – productos de corrosión disminuyendo la difusión de elementos del acero hacia el exterior, así como la de iones oxidantes hacia el interior.

**Titanio, niobio y tántalo:** reducen la corrosión intergranular. Son altamente carburígenos por lo que reaccionan con el carbono precipitando en forma de carburos en los límites de grano. De esta forma, evitan la precipitación del cromo permitiendo que este mantenga la resistencia a la corrosión.

**Molibdeno, níquel, cobre, aluminio y silicio:** aumentan la resistencia a la corrosión, especialmente el molibdeno. Aunque todos ellos lo hacen en menor medida que el cromo.

**Aluminio, titanio, niobio y tántalo:** se añaden a las aleaciones base níquel para aumentar la resistencia a la deformación a altas temperaturas.

**Aluminio, niobio, titanio y vanadio:** se añaden en concentraciones entre el 0,03% al 0,1% para inhibir el crecimiento de grano. En esas concentraciones, los elementos se encuentran en forma de carburos o nitruros. Estos compuestos no solubilizan en la matriz de la aleación y se mantienen en los límites de grano en estado sólido hasta temperaturas muy elevadas. De esta manera, ayudan a evitar el crecimiento de los granos.

**Niobio, molibdeno, tántalo, wolframio:** son elementos refractarios que se añaden a las aleaciones base níquel para disminuir la facilidad de disolución del cromo en determinados medios corrosivos, como por ejemplo las sales fundidas. Estos elementos forman espinelas muy estables que ralentizan la difusión del cromo hacia el exterior y reducen la difusión de iones corrosivos al interior de la aleación.

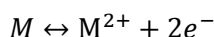
## 2.6. Corrosión por sales fundidas. Carbonatos fundidos

La Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (*"American Society for Testing and Materials"*), en su norma *ASTM G15-04: "Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing"*, define la corrosión como la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y el medio en el que se encuentra, que produce un deterioro del material y de sus propiedades [125]. Mediante estas reacciones, los elementos que forman el material pierden su estado fundamental y dan lugar a óxidos, sulfuros, cloruros, etc. La corrosión es un proceso espontáneo ya que las especies que se generan son más estables termodinámicamente. Por tanto, de forma general se puede decir que es imposible evitar los procesos de corrosión y todos los desarrollos que se realizan en este campo están enfocados a retrasar y/o minimizar su avance y los efectos de degradación de la misma [126].

La corrosión es un proceso altamente complejo que involucra de manera simultánea distintos mecanismos de degradación, las condiciones termodinámicas del sistema, la cinética de las reacciones que se producen y otras condiciones del sistema como por ejemplo la presión, la temperatura, la humedad ambiente, etc. A esto hay que sumar los efectos sinérgicos que se pueden producir por la combinación de las distintas variables [127].

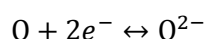
Como se ha indicado, las reacciones de corrosión pueden ser químicas o electroquímicas, sin embargo, la mayor parte de ellas corresponden a la segunda categoría y específicamente, la corrosión por sales fundidas se produce siempre a través de reacciones electroquímicas. Por ello, durante la corrosión por sales fundidas de un acero siempre se producen un proceso de oxidación y un proceso de reducción, constituyéndose por tanto una celda electroquímica [116]:

- Reacción de oxidación. En ella, los elementos metálicos forman cationes liberando electrones al medio sólido. Se la denomina también reacción anódica y las regiones locales en la superficie del metal donde se produce la oxidación se denominan regiones anódicas. El compuesto que pierde electrones se oxida y se denomina agente reductor. Un ejemplo genérico de un metal que se oxida sería el de la *Reacción 18*.



Reacción 18

- Reacción de reducción. En ella, un elemento varía su carga incorporando electrones. Esta es la reacción catódica y las regiones locales donde se produce son las regiones catódicas. El compuesto reducido se denomina agente oxidante. Un agente oxidante típico en las reacciones de corrosión es el oxígeno y un ejemplo de su reacción de reducción sería la mostrada en la *Reacción 19*.



Reacción 19

Los procesos de corrosión se pueden clasificar en función de distintos criterios. Las dos clasificaciones principales hacen referencia, en un caso a la morfología del tipo de ataque, y en el otro, al medio corrosivo.

Dado que uno de los objetivos principales de esta tesis es determinar los materiales más óptimos que resistan la corrosión de las sales fundidas que estamos considerando, el análisis de los mecanismos de corrosión estará centrado en los carbonatos fundidos.

### ***2.6.1. Morfología de la corrosión en carbonatos fundidos***

Desde el punto de vista de la morfología del ataque, la corrosión producida por sales fundidas, y específicamente por carbonatos fundidos, se puede clasificar en los siguientes tipos [116, 126, 128, 129]:

- Corrosión uniforme: la degradación se produce de manera uniforme en toda la superficie del acero expuesto al medio corrosivo.
- Corrosión galvánica: este tipo de corrosión aparece cuando dos metales distintos en contacto están inmersos en un medio corrosivo. Uno de los dos se corroerá con mayor rapidez que si se encontrara sólo y lo contrario le ocurre al otro metal. Generalmente se suele suponer que el metal que tiene un menor potencial de reducción, también denominado el menos noble, será el que se corroe en mayor medida. El par galvánico se extiende únicamente en las proximidades de la zona de contacto de los dos materiales.
- Corrosión por picadura: es una forma de ataque localizado que se caracteriza por la aparición de picaduras distribuidas por la superficie del acero. Por un lado, la profundidad y la densidad de las picaduras pueden variar en gran medida, por lo que, en muchas ocasiones, no implica

variaciones de peso ni de espesor significativas. Por otro lado, es común que esos puntos localizados se cubran con otros productos de corrosión que se van generando por lo que hace que sea complicado detectarlo a simple vista. La corrosión por picadura se inicia en puntos donde la velocidad de corrosión es mayor que en el resto de la superficie. Esta diferencia de velocidad de corrosión está provocada por la presencia de heterogeneidades en la superficie metálica tales como inclusiones, diferencias en la composición o heterogeneidades microestructurales.

Un ejemplo típico es la corrosión por picadura en acero inoxidable. En este caso el proceso suele iniciarse por un desperfecto o una rotura de la capa de pasivación ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). En ese momento la zona despasivada se convierte en zona anódica y el metal se oxida mientras que el resto de superficie cercana a este punto constituye la zona catódica y por tanto se genera una pila galvánica. En el interior de la picadura la concentración de agentes oxidantes es menor que en el resto de la superficie y va disminuyendo a medida que la picadura se va haciendo más profunda. Por el contrario, la concentración es alta en cationes metálicos y esto hace que las especies aniónicas migren al interior de la picadura para mantener la neutralidad de cargas haciendo así que la oxidación del acero se siga propagando en profundidad [126].

- Corrosión intergranular: es un tipo de corrosión localizada que se produce en las zonas de los límites de grano de una aleación. Generalmente la zona de los límites de grano no tiene por qué ser más reactiva que cualquier otro punto de la aleación, sin embargo, en determinadas condiciones puede convertirse en una zona de corrosión preferencial. Este es el caso de la sensibilización de los aceros inoxidables que se explicó en el [apartado 2.5.1](#) de este estudio. La exposición prolongada de estos aceros a temperaturas en el rango de 450 °C a 800 °C provoca la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano por lo que las zonas adyacentes quedan empobrecidas en cromo siendo susceptibles de ser corroídas. Estas áreas se comportarán como zonas anódicas con respecto al resto de partículas de grano que actuarán como cátodos.
- Corrosión - erosión: este tipo de corrosión es realmente un factor de aceleración de la velocidad de corrosión de una aleación debido al movimiento relativo de la sal fundida respecto a la superficie metálica. La corrosión por erosión se produce especialmente en las conducciones de impulsión de las bombas y en codos y cambios de dirección de las propias tuberías de proceso. En esos puntos, la corrosión por erosión presenta una morfología de surcos, picaduras, etc. en la dirección de flujo. Esta corrosión se ve altamente agravada cuando en el fundido hay

presencia de compuestos insolubles. Estos pueden ser debidos a la presencia de impurezas, a la precipitación de óxidos a partir de elementos de la aleación o a la delaminación de los productos de corrosión formados.

- **Disolución selectiva:** es un tipo de corrosión que consiste en la eliminación de un elemento específico de la aleación. En el caso concreto de los carbonatos fundidos uno de los procesos corrosivos más graves es la disolución selectiva del cromo. El cromo se oxida formando cromatos altamente solubles en estas sales [130, 131]. Esto provoca el empobrecimiento en cromo de la aleación haciéndola más susceptible a la corrosión además de impactar en la estructura del acero y por tanto en sus propiedades mecánicas.

En la *Figura 41* se incluye un esquema simplificado de la morfología de cada uno de los tipos de corrosión explicados.

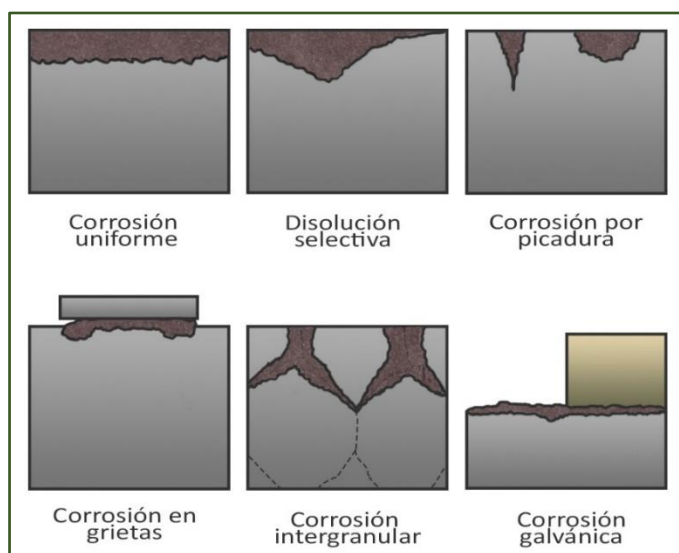


Figura 41. Principales tipos de corrosión en carbonatos fundidos según su morfología.

### 2.6.2. Mecanismo de corrosión en carbonatos fundidos

La corrosión en carbonatos fundidos se caracteriza porque se produce en dos etapas, en una primera se produce la oxidación de la aleación y en la segunda la disolución ácida o básica de algunos de los óxidos formados [130, 132]. Para que se produzca la oxidación, es necesario que haya oxígeno, o alguno de sus iones, presente en el medio fundido.

El oxígeno podría provenir de la descomposición del anión carbonato según la *Reacción 20*, a través de la cual se producirían iones óxido ( $O^{2-}$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Este último podría a su vez descomponerse dando lugar a monóxido de carbono y oxígeno molecular según la *Reacción 21*.

La **Reacción 22** se corresponde con la reacción global, que indica que la descomposición de los carbonatos produciría oxígeno e iones óxido ( $O^{2-}$ ), ambas especies que pueden iniciar la etapa de oxidación en los carbonatos fundidos.



Sin embargo, cuándo se analiza la energía libre de Gibbs para la reacción de descomposición de los carbonatos (**Reacción 22**) se observa que esta reacción no ocurre espontáneamente. En la **Tabla 5** se puede ver que, en el rango de temperaturas de 400 °C a 700 °C, la energía libre de Gibbs de la reacción es positiva y cercana o superior a los 200 kJ/mol).

*Tabla 5. Energía libre de Gibbs para la reacción de descomposición del anión carbonato (Reacción 22) en el rango de temperaturas de 400 °C a 700 °C. Fuente: [130]*

$CO_3^{2-} \leftrightarrow CO + O^{2-} + 1/2 O_2$	
T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
400	224,25
500	215,48
600	206,74
700	198,04

Esto quiere decir, que, aunque dicha reacción se produce [130], lo hace en muy bajo grado y, por tanto, la oxidación de los aceros no tiene su origen en el oxígeno procedente de la descomposición de los carbonatos. Una vez descartada esta opción, el oxígeno tiene que provenir de la fase gaseosa en contacto con los carbonatos. El oxígeno podría incorporarse al fundido por difusión física o por reacción química con las especies del fluido.

Diversos autores han llevado a cabo estudios de la solubilidad del oxígeno en carbonatos fundidos y todos han encontrado que la concentración de oxígeno disuelto, a temperaturas entre los 450 °C y 900 °C, es muy baja o nula. En los análisis realizados en estos estudios, no se detectaba oxígeno en forma molecular sino como iones. Específicamente encontraron, iones peróxido ( $O_2^{2-}$ ) y superóxido ( $O_2^-$ ) [130, 133, 134]. Tampoco se detectaron iones óxido ( $O^{2-}$ ) [133].



En conclusión, el oxígeno involucrado en la corrosión en carbonatos fundidos no procede de la solubilización del oxígeno de la atmósfera ni de la descomposición de los carbonatos, si no que se incorpora al fundido en forma de iones a través de una reacción química entre el oxígeno y los carbonatos.

Se ha indicado que en los estudios de solubilidad del oxígeno en carbonatos no se detectaba el ion óxido ( $O^{2-}$ ), sin embargo, cuando los carbonatos están en contacto con un metal sí aparece este ion como resultado de la reducción de los aniones superóxido ( $O_2^-$ ) y peróxido ( $O_2^{2-}$ ). Los electrones involucrados en los distintos procesos de reducción del oxígeno y sus iones proceden del metal que se oxida. A continuación se muestran las reacciones de oxidación de los metales (*Reacción 23*), reducción del anión peróxido (*Reacción 24*) y reducción del anión superóxido (*Reacción 25*):



La formación de los dos tipos de iones de oxígeno ( $O_2^{2-}$  y  $O_2^-$ ), provoca que existan dos vías de corrosión de los aceros en carbonatos fundidos: vía de iones peróxido ( $O_2^{2-}$ ) y vía de aniones superóxido ( $O_2^-$ ). Ambas se explican en detalle a continuación.

#### 2.6.2.1. Corrosión en carbonatos fundidos vía iones peróxido ( $O_2^{2-}$ )

En la vía de generación de iones peróxido ( $O_2^{2-}$ ), estos iones se forman directamente en la reacción del oxígeno con los carbonatos (*Reacción 26*):



Al entrar en contacto con el acero, estos aniones reaccionan oxidándolo y reduciéndose a iones óxido ( $O^{2-}$ ) a través de la *Reacción 27*.



Como ya se ha indicado, la corrosión en carbonatos se produce en dos etapas, oxidación y disolución de los óxidos. A continuación, se detalla cómo proceden estas etapas cuando la corrosión sigue la vía del anión peróxido ( $O_2^{2-}$ ).

### ❖ Oxidación vía ion peróxido ( $O_2^{2-}$ )

Una vez que los iones peróxido alcanzan la superficie del acero, interaccionan con los metales provocando su oxidación, tal como muestra la *Reacción 28*.



El proceso global de oxidación del metal por la vía del peróxido ( $O_2^{2-}$ ) (*Reacción 28*) genera iones óxido ( $O^{2-}$ ) que seguirán oxidando los elementos de la aleación según la *Reacción 29*, liberando electrones que a su vez dan continuidad a la *Reacción 27* y liberando aún más iones óxido al medio.



Estos iones también pueden producir la disolución básica de la capa de óxidos que se ha ido creando.

### ❖ Disolución de óxidos vía ion peróxido ( $O_2^{2-}$ )

Dado que la generación de iones óxido ( $O^{2-}$ ) se produce en la superficie del acero, se produce un gradiente de concentraciones a lo largo del seno del fluido. Esto favorece que se produzca la disolución de los óxidos siguiendo la *Reacción 30*, ya que de esta manera se consumen iones óxido.



La *Figura 42* muestra la secuencia de reacciones involucradas en este proceso de corrosión vía ion peróxido ( $O_2^{2-}$ ). De manera resumida la secuencia de reacciones que se muestra en esta figura, son, el ataque electroquímico del ion peróxido ( $O_2^{2-}$ ) al acero, generándose óxidos e iones óxido ( $O^{2-}$ ). Estos iones pueden atacar los óxidos formados dando lugar a especies solubles que se disuelven en los carbonatos.

La disolución de la capa de óxidos también podría producirse directamente a través del anión peróxido ( $O_2^{2-}$ ) como muestra la *Reacción 31*.



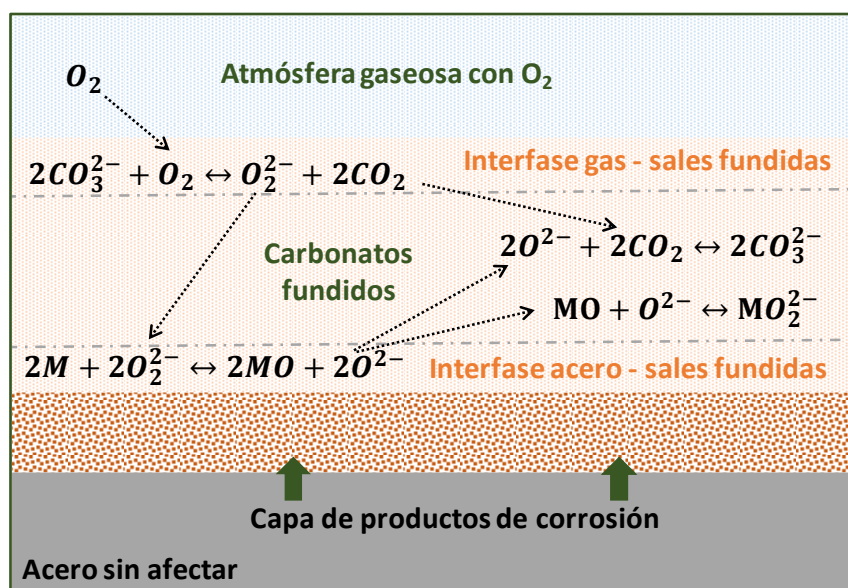


Figura 42. Esquema del proceso de oxidación y disolución básica de óxidos en carbonatos fundidos vía ion peróxido ( $O_2^{2-}$ ). Fuente: [130]

Incluso es posible la disolución básica directa del metal por ataque de los aniones peróxido siguiendo la *Reacción 32*:



Cuando la corrosión en carbonatos se produce por la vía del ion peróxido, no se produce la reprecipitación de los óxidos en el seno del fluido ya que no hay un gradiente decreciente del ion peróxido ( $O_2^{2-}$ ) a medida que nos alejamos de la superficie del acero hacia la interfase [gas-carbonatos fundidos]. Este anión se genera en la interfase [gas – carbonatos fundidos] y se consume en la superficie del acero, por lo que a medida que los óxidos se disuelven y se alejan de la zona de corrosión la concentración de ion peróxido va aumentando. Esto hace que no esté favorecida la reprecipitación de los óxidos liberando más iones  $O_2^{2-}$  al medio [130]. Por tanto, si alguna de las especies que se genera es soluble, como por ejemplo el cromato  $CrO_4^{2-}$  a partir del  $Cr_2O_3$ , los carbonatos se saturarán en cromatos sin que haya precipitación de la cromia. Si, por el contrario, las especies formadas no son solubles, se mantendrán formando parte de la capa de óxidos

#### 2.6.2.2. Corrosión en carbonatos fundidos vía iones superóxido ( $O_2^-$ )

Cuando la corrosión se produce siguiendo la vía de iones superóxido ( $O_2^-$ ) (*Reacción 33*), el oxígeno reacciona con los carbonatos generando dióxido de carbono y un oxoanión que se denomina ion superóxido.



Cuando el ion superóxido ( $O_2^-$ ) entra en contacto con el acero, se reduce dando lugar a iones peróxido ( $O_2^{2-}$ ) siguiendo la *Reacción 34*. Éstos a su vez, pueden reducirse para dar lugar a iones óxido ( $O^{2-}$ ) igual que en el caso de la vía peróxido (*Reacción 35*).



A continuación, se explican las dos etapas, oxidación y disolución de óxidos, que se producen durante la corrosión vía ion superóxido. En la *Figura 43* se muestra un esquema del proceso completo a través de esta vía.

#### ❖ Oxidación vía ion superóxido ( $O_2^-$ )

Una vez se ha generado el ion superóxido en la interfase [gas – carbonatos fundidos], este difunde hasta la superficie del acero, lo oxida y genera ion peróxido ( $O_2^{2-}$ ) siguiendo la *Reacción 36*. Este último seguirá oxidando el acero como se ha explicado en el apartado anterior.

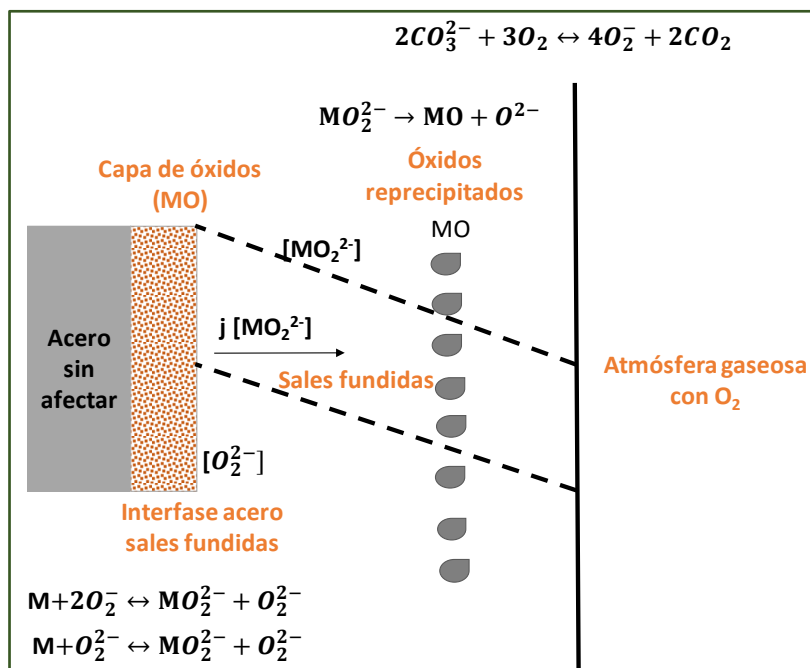


Figura 43. Esquema del proceso de disolución básica de los óxidos en carbonatos fundidos vía ion superóxido y flujo de las distintas especies. Fuente: [130]

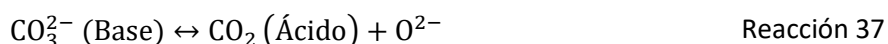
### ❖ Disolución de óxidos vía ion superóxido ( $O_2^-$ )

La principal diferencia con la vía peróxido es que en este caso el ion peróxido ( $O_2^{2-}$ ) se genera en la interfase [sustrato - carbonatos fundidos] y por tanto a medida que nos alejamos de ella su concentración disminuye, es decir, existe un gradiente de concentraciones del ion  $O_2^{2-}$  a medida que nos alejamos de la superficie del acero. Esto puede provocar que los óxidos que se solubilizan vuelvan a precipitar en otra zona del fundido. Este fenómeno se caracteriza por capas de productos de corrosión muy porosas, ya que parte de los óxidos disueltos vuelven a precipitar en zonas no demasiado alejadas, y la aparición de óxidos en suspensión y/o precipitados en el seno de los carbonatos fundidos [130].

Como se explicará en esta misma sección, el que se produzca la corrosión por una vía u otra depende de varios parámetros, como por ejemplo de la composición de la atmósfera gaseosa o los cationes que se encuentran formando parte de los carbonatos [133-135].

#### 2.6.3. Impacto del equilibrio ácido - base en la corrosión en carbonatos fundidos.

Los carbonatos fundidos son una especie que cumple la teoría ácido – base de Lux – Flood. Esta define un ácido como una especie capaz de aceptar iones óxido ( $O^{2-}$ ) y una base como una especie donadora de iones óxido [136]. Teniendo en cuenta esta definición, en el caso de los carbonatos se puede definir el ion carbonato como base y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) como ácido, tal y como se indica en la *Reacción 37*.



Una mezcla de carbonatos en una atmósfera inerte, de nitrógeno, por ejemplo, alcanzará un estado de equilibrio definido por la siguiente ecuación:

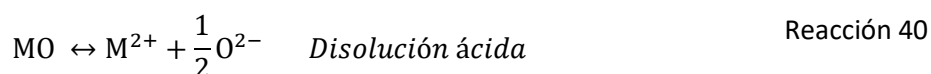
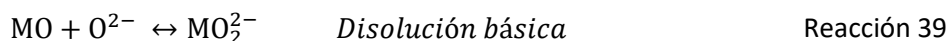


Donde  $pK$  es la constante de equilibrio ácido – base,  $pCO_2$  es la presión parcial de dióxido de carbono y  $a(O^{2-})$  es la actividad del ion óxido ( $O^{2-}$ ).

Como hemos visto, cuando los carbonatos están en contacto con una atmósfera con oxígeno, este reacciona y se incorpora al fundido en forma de aniones, peróxido ( $O_2^{2-}$ ) y/o superóxido ( $O_2^-$ ). Ambos aniones tienen carácter básico siendo mayor el del ion peróxido ( $O_2^{2-}$ ).

Cuando, además, tenemos una aleación inmersa en el sistema, las reacciones electroquímicas entre los iones y los elementos metálicos aumentan la concentración de iones óxido e incorporan nuevas especies a la mezcla que tendrán a su vez su propio carácter ácido o básico.

Anteriormente se indicó que la disolución de los óxidos puede ser ácida o básica (Ver *Reacción 39* y *Reacción 40*). Tan sólo se ha explicado la disolución básica que implica un consumo de iones de oxígeno. La disolución ácida por el contrario implica la generación de los mismos.



Por tanto, la disolución de óxidos en carbonatos fundidos es altamente dependiente de la presión parcial de oxígeno, de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y de la actividad de iones en el fundido. En resumen, la disolución de óxidos depende directamente de la acidez/basicidad del medio. En la *Figura 44* se muestra a modo de ejemplo el diagrama de equilibrio a 600 °C del níquel y sus estados en función de la presión parcial de oxígeno, dióxido de carbono e iones óxido. Este diagrama, a su vez, será diferente para cada temperatura. Esto da idea de la complejidad que existe en los mecanismos de corrosión en los carbonatos fundidos.

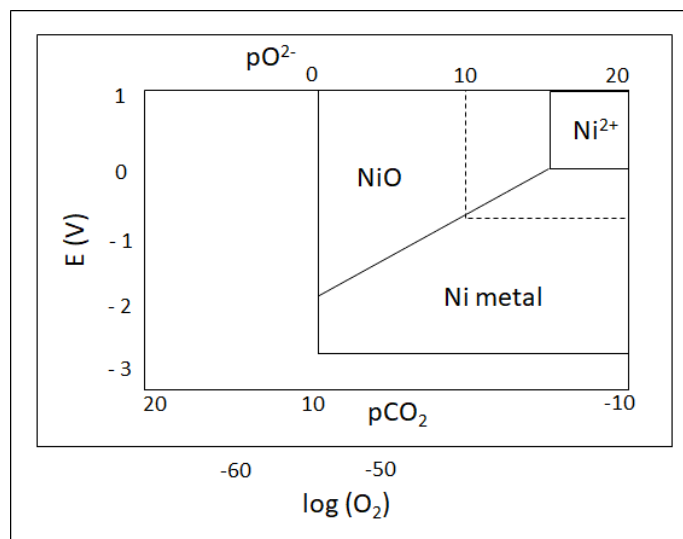


Figura 44. Diagrama de estabilidad del níquel en la mezcla 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 600 °C. Fuente: [136]

La disolución de los óxidos también impacta de manera importante en esta acidez/basicidad, ya que las reacciones pueden implicar el consumo de iones de oxígeno o la generación de los mismos, dependiendo de la ruta de degradación que sigan. Esto puede, dependiendo del grado de

basicidad del medio, suponer un gran impacto en la atmósfera y en las consecuentes reacciones que se produzcan [137]. En el caso de esta investigación en la que la atmósfera estudiada será aire y la concentración de oxígeno asociada será elevada, el medio de reacción será básico y, por tanto, la disolución de los óxidos, en caso de producirse, seguirá esta vía.

En conclusión, todas las reacciones implicadas en el sistema [carbonatos fundidos – aire – aleaciones] dependerán de la temperatura, como cualquier reacción química, de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y de la actividad de los iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ) y superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) lo que lo convierte en un sistema altamente complejo con multitud de parámetros interrelacionados [130, 136, 138].

#### 2.6.4. Impacto de los cationes alcalinos en la corrosión en carbonatos fundidos

Hasta ahora, tan sólo hemos tenido en cuenta la corrosión en carbonatos fundidos desde el punto de vista de su anión ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). En la corrosión en carbonatos, los cationes presentes también tienen un papel fundamental en los productos de corrosión formados. Los carbonatos fundidos más utilizados son los alcalinos, especialmente los de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) y sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Estudios llevados a cabo por diversos autores [133-135] han demostrado que además de la presión parcial de oxígeno y dióxido de carbono, los cationes de los carbonatos tienen una influencia directa en la disolución de oxígeno en forma de aniones peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ) o superóxido ( $\text{O}_2^-$ ). Las conclusiones a las que llegaron indican que cationes de menor tamaño hacen que se establezca el ion peróxido en detrimento del ion óxido y superóxido. En el caso que nos ocupa, el ion litio favorece la corrosión vía peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ) mientras que el ion potasio favorece la vía superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) [139].

Frangini y Scaccia encontraron que la concentración de ion superóxido era la mitad en una mezcla carbonatos de litio y sodio que en una mezcla de carbonatos de litio y potasio de la misma proporción [134]. En el caso concreto del eutéctico ternario (32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en peso) los resultados obtenidos por Reeve y Tseung y White y Twardoch indicaron que el oxígeno se incorpora al fundido, principalmente, en forma de ion peróxido [138, 140].

Como ya se comentó, los carbonatos fundidos a determinadas temperaturas sufren reacciones de degradación que dan lugar a dióxido de carbono y óxidos alcalinos como muestra la *Reacción 41*:



Los valores de energía libre de Gibbs recogidos en la *Tabla 6* muestran que la descomposición de los carbonatos no es una reacción espontánea, sin embargo, distintos estudios de la actividad de los óxidos alcalinos en mezclas de carbonatos demuestran que la reacción sí se produce en cierta

medida [130]. Los resultados de la actividad del  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  en una mezcla binaria de carbonato de litio y de potasio a  $650^\circ\text{C}$  se pueden ver en la *Tabla 7*.

*Tabla 6. Energía libre de Gibbs para la reacción de descomposición de carbonatos para dar óxidos alcalinos y dióxido de carbono a  $650^\circ\text{C}$ . Fuente: [130, 141]*

$A_2CO_3 \leftrightarrow A_2O + CO_2$ $T(^{\circ}\text{C}) = 650$	
A	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)
Li	79,99
Na	198,24
K	251,60

*Tabla 7. Actividad de los carbonatos y óxidos de litio a  $650^\circ\text{C}$  en una mezcla de carbonatos fundidos del 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 32%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Fuente: [130]*

Actividad (a) $T(^{\circ}\text{C}) = 650$	
Compuesto	a
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0,34
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,14
$\text{Li}_2\text{O}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
$\text{K}_2\text{O}$	$5,5 \cdot 10^{-15}$

La información recogida en estas dos tablas indica que el carbonato de litio es menos estable y mucho más básico que los carbonatos de potasio y sodio y por tanto su actividad en el fundido es mucho mayor. La actividad del  $\text{Li}_2\text{O}$  está relacionada con la electronegatividad del litio. La electronegatividad, definida para un átomo neutro, es la capacidad para atraer los electrones compartidos en un enlace. Dentro de los elementos alcalinos, la electronegatividad varía de la siguiente manera:  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$  lo que influye directamente en que la descomposición de los carbonatos (*Reacción 41*) se dé en mayor medida en el caso del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [141-144]. Por ello, los productos de corrosión presentes en los aceros son principalmente derivados del ion litio. Este comportamiento también se ha observado en el caso de los nitratos fundidos. Cuando los aceros están expuestos a la Sal Solar, en la parte más externa de los productos de corrosión se observa la formación de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y en menor medida se ha observado también  $\text{NaFeO}_2$ , siendo muy extraña la presencia de  $\text{KFeO}_2$ , sin embargo, cuándo las mezclas de nitratos incluyen nitrato de litio, los óxidos de hierro más externos que se observan son siempre derivados del litio ( $\text{LiFeO}_2$  principalmente) [143-145].



### 2.6.5. Corrosión de los principales elementos de las aleaciones en carbonatos fundidos

A continuación, se explican los mecanismos de corrosión de los elementos mayoritarios de los aceros y las aleaciones base níquel, hierro, cromo y níquel.

#### 2.6.5.1. Corrosión del hierro en carbonatos fundidos

La información encontrada en bibliografía indica que cuando los carbonatos tienen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , el principal producto de corrosión del hierro es el óxido mixto  $\text{LiFeO}_2$  [130, 131, 146-148].

La mayoría de los autores consideran que la reacción de formación de este compuesto precisa la formación previa de otros óxidos de hierro, como muestran las *Reacción 42 - Reacción 45* [144, 147, 149].



Otros autores defienden, que además de a través de esa vía, el  $\text{LiFeO}_2$  se puede formar por el ataque directo de los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  al hierro de la aleación (posiblemente en forma de  $\text{Li}_2\text{O}$ ) [144, 146, 147, 150, 151]



El óxido  $\text{LiFeO}_2$  puede encontrarse con estructura cúbica donde los cationes de litio ( $\text{Li}^+$ ) y hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) están distribuidos estadísticamente en las posiciones octaédricas de la red de oxígeno. La *Figura 45* muestra la estructura cristalina cúbica del  $\text{LiFeO}_2$ .

También es posible encontrarlo con estructura tetragonal o romboédrica. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo o aumenta la temperatura, ambas estructuras tienden a dar lugar a la cúbica [143, 152]. Este compuesto es prácticamente insoluble en los carbonatos, por lo que da lugar a una capa de productos de corrosión relativamente densa que minimiza (aunque no impide completamente) la difusión de especies tanto desde el fundido hacia el sustrato como en la dirección contraria [147].

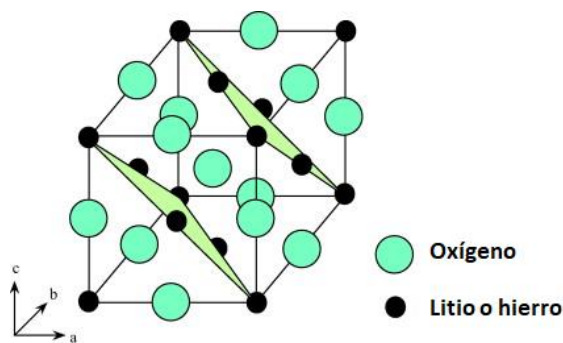
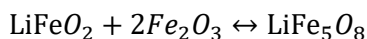


Figura 45. Estructura cristalina cúbica del óxido de hierro  $\text{LiFeO}_2$

Adicionalmente, algunos autores han demostrado la formación del óxido de litio hierro  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  a partir de la hematita, formada inicialmente, y el  $\text{LiFeO}_2$  según muestra la *Reacción 47*.



Reacción 47

El  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  tiene una estructura cristalina tipo espinela, como la que se muestra en la *Figura 46*.

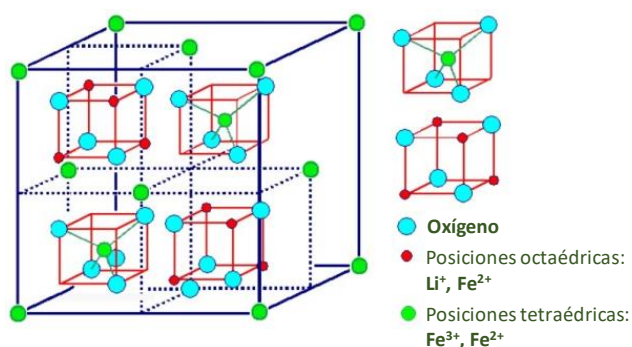


Figura 46. Estructura cristalina tipo espinela del óxido de hierro  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$

En esta estructura los átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  son reemplazados parcialmente por  $\text{Li}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Los átomos de  $\text{Li}^+$  siempre se encuentran en las posiciones octaédricas.

Las referencias bibliográficas consultadas, se muestran de acuerdo en que este compuesto se genera en las etapas iniciales del proceso y a medida que transcurre el tiempo se va reduciendo dando lugar a más  $\text{LiFeO}_2$  [130, 131, 150]. Lim et al. [150] encontraron que a temperaturas por debajo de los  $600^\circ\text{C}$ , el  $\text{LiFeO}_2$  no es estable, por lo que en esas condiciones el hierro se encuentra principalmente en forma de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Las capas de productos de corrosión constituidas por este compuesto son porosas y poco protectoras. Esto explica que estos autores encontraran que los aceros estudiados se comportaban mejor a  $600^\circ\text{C}$ , cuando se formaba la capa protectora de  $\text{LiFeO}_2$ , que a  $580^\circ\text{C}$ , que sólo se detectaba la presencia de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  [150].

### 2.6.5.2. Corrosión del cromo en carbonatos fundidos

Diversos investigadores han observado que, en aleaciones con alto contenido en cromo, gran parte de este se solubiliza en el fundido provocando un alto grado de corrosión [130, 144, 147, 153]. Los resultados de los estudios de corrosión en carbonatos indican que no se detecta cromia en los aceros, por lo que se considera que a medida que se forma, es inmediatamente consumida dando lugar a óxidos de litio – cromo ( $\text{LiCrO}_2$ ) y cromatos de potasio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) solubles en el fundido.

El mecanismo de corrosión del cromo se produce en dos etapas. En una primera, el cromo situado en la interfase [sal fundida – acero], reacciona con los iones peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ) formando cromia y liberando iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), la cromia reacciona con los iones óxido dando lugar a cromatos según la *Reacción 48*. Cuando el medio es muy básico, el cromo puede ser atacado directamente por los iones peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ) (*Reacción 49*) y dar lugar a los cromatos solubles, generalmente de potasio (*Reacción 50*) [154].



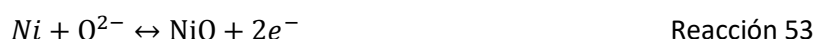
A medida que el cromo de la superficie se disuelve en los carbonatos, difunde más cromo desde el seno del sustrato. A su vez, los iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) y  $\text{Li}^+$  van difundiendo a través de la capa de óxidos hacia el interior y reaccionan también con el cromo. Cuando la concentración de cromo es suficiente, éste se acumula en la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] en forma de cromia, que a su vez reacciona con los iones  $\text{Li}^+$  (o la especie  $\text{Li}_2\text{O}$ ) para terminar formando una capa protectora densa de  $\text{LiCrO}_2$ , según la *Reacción 51*.



Si la concentración de cromo no es suficiente para formar esta capa, reacciona con los iones óxido, pero en conjunto con otros elementos de la aleación dando lugar a espinelas de Fe – Cr – Ni. Las espinelas son mucho menos protectoras que la cromia o el  $\text{LiCrO}_2$  y permiten el paso de iones a través de ellas, lo que hace que la corrosión avance en mayor medida [130, 144, 147, 153].

### 2.6.5.3. Corrosión del níquel en carbonatos fundidos

Janz et al. estudiaron la corrosión del níquel puro en el ETCA a 710 °C. En ese sistema el único producto de corrosión que observaron fue el NiO [155]. La reacción de formación de este óxido se produce principalmente por el ataque directo de los iones peróxido ( $O_2^{2-}$ ) u óxido ( $O^{2-}$ ) al níquel presente en la aleación, como se muestra en la *Reacción 52* y la *Reacción 53*.



Los autores concluyen que este óxido da lugar a una estructura de productos de corrosión muy frágil que se delamina con facilidad[156]. Otros autores han investigado el mecanismo de corrosión de aleaciones con altos contenidos en níquel en carbonatos y principalmente encontraron óxido de níquel (NiO) [148, 157], pero también se ha encontrado este elemento formando parte de espinelas  $NiCrFeO_4$  o  $NiCr_2O_4$  [158].

En las aleaciones Fe-Cr-Ni, generalmente el níquel se oxida a NiO y se encuentra formando parte de una capa de productos de corrosión mixta de  $LiFeO_2 + NiO$  [131, 148, 154].

### 2.6.6. Impacto de las impurezas de los carbonatos en la corrosión

Las impurezas de las sales fundidas han sido identificadas como una de las principales causas de la corrosión y que a su vez impactan en las propiedades de almacenamiento y transporte de energía y en la estabilidad de las mezclas a altas temperaturas [124, 159].

Una de las principales impurezas estudiadas son los cloruros [124]. El cloro se encuentra inicialmente en forma de percloratos ( $ClO_4^-$ ). Estos compuestos se descomponen en cloruros y oxígeno, según la *Reacción 54*, a medida que aumenta la temperatura de las sales. Esto incorpora dos especies muy corrosivas a la mezcla.



Los cloruros a su vez, pueden generar cloro gaseoso, que puede penetrar fácilmente a través de grietas hacia el interior de los sustratos y alcanzar zonas donde los iones óxido no han llegado.



El mecanismo de corrosión del cloro fue definido por Grabke et al. [160] y según estos investigadores, el cloro se forma en la interfase [fundido – productos de corrosión] y penetra por difusión hasta la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar]. En esta zona reacciona con los elementos de la aleación, dando lugar a cloruros metálicos, en muchos casos volátiles. La *Reacción 56* muestra como ejemplo la formación de cloruros de cromo volátiles.



Los cloruros metálicos comienzan a difundir hacia el exterior, pero reaccionan con los iones  $\text{O}^{2-}$  a lo largo de la capa de óxidos dando lugar a óxidos metálicos y dejando libre de nuevo el cloro. La difusión de los cloruros metálicos hacia el exterior, genera a su vez grietas y canales que favorecen el avance de la corrosión.

Por tanto, en el mecanismo de degradación propuesto, el cloro prácticamente no se consume y que por tanto puede seguir corroyendo la aleación. Este es el principal motivo del aumento de la corrosión ante la presencia de cloruros como impurezas en las sales fundidas.

Los sulfatos son también una impureza muy común en las sales fundidas. Son compuestos con altos puntos de fusión que disminuyen la fluidez de las sales [159]. Desde el punto de vista estructural y de la corrosión, el mayor peligro de los sulfatos es que generalmente se encuentran en forma de insolubles, por lo que puede provocar erosión en las tuberías y equipos de la instalación [161]. Concentraciones muy elevadas de este compuesto podrían dar lugar a fenómenos de sulfidización, sin embargo, no se han encontrado referencias que indiquen este fenómeno en las sales fundidas estudiadas como fluidos caloportadores y de almacenamiento en la tecnología termosolar.

El magnesio suele estar presente como impureza en las sales producidas a partir de yacimientos naturales. Este elemento es muy reactivo cuando se encuentra en contacto con los aceros por lo que últimamente se le está prestando especial atención [162, 163].

A temperaturas por debajo de los 300 °C, el óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) reacciona con el  $\text{CO}_2$  dando lugar al carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) o  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ . Por encima de 300 °C, el óxido de magnesio es más estable que los carbonato, y es en esta forma oxidada como ataca a la hematita formada en los aceros. Como indica la *Reacción 57*, el ataque del magnesio da lugar a óxidos mixtos de magnesio – hierro con estructura de hematita [161, 164-166]:



Fernández et al. también observaron la formación de otros óxidos mixtos Fe-Mg ( $\text{MgFe}_2\text{O}_3$ ) e incluso espinelas con cromo ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) [161, 162]. En general, el magnesio se encuentra siempre formando parte de la parte más externa de la capa de productos de corrosión y no se han encontrado referencias que indiquen la difusión de este elemento hacia el interior [167].

En el caso de los nitratos fundidos, se ha encontrado que el  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  es el origen de la mayor parte de las emisiones de  $\text{NO}_x$  que producen estas sales, especialmente durante la etapa de fusión de las mismas [168].

El calcio sigue un mecanismo muy similar al del magnesio, aunque es menos reactivo. En los carbonatos, este compuesto se encontrará en forma de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), que al aumentar la temperatura se degrada dando lugar a CaO según la *Reacción 58* [145].



El óxido de calcio se deposita sobre la superficie de los aceros e interacciona con los óxidos de hierro formados, dando lugar a estructuras tipo espinela ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) igual que ocurre con el magnesio. En este caso tampoco se ha visto que el calcio difunda hacia el interior de la capa de óxidos, por lo que los óxidos formados aparecen siempre en la parte más externa del sustrato afectado. Fernández et al. observaron también la deposición de sulfatos y carbonatos de calcio sobre la superficie de los aceros sin que éstos llegaran a interaccionar con los elementos metálicos [169].

El aluminio es un elemento muy reactivo en carbonatos fundidos, especialmente en las mezclas que contienen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . En contacto con este compuesto y en ambientes oxidantes, el aluminio reacciona rápidamente dando lugar a  $\text{LiAlO}_2$  [130, 158, 170]. El aluminio estará en forma de alúmina, que reacciona con los óxidos de litio procedentes de la descomposición de los carbonatos según la siguiente *Reacción 59*:



Aunque lo más común es encontrar el  $\text{LiAlO}_2$  anclado sobre la superficie de los aceros [158, 171-174], algunos autores han encontrado que el aluminio reacciona tanto con el hierro como con el níquel de las aleaciones dando lugar a óxidos mixtos [175].

En cualquier caso, los compuestos formados a partir del aluminio presentan carácter protector y podrían ejercer un efecto beneficioso en la resistencia de los aceros a la corrosión actuando de la misma forma que un recubrimiento protector [130, 158, 170].

### 2.7. Impacto medioambiental de las centrales termosolares

Es indiscutible que la implantación de la tecnología termosolar supone una gran reducción del impacto ambiental producido por la industria energética. Existen datos contrastados que indican que si el 12% de la energía consumida mundialmente (alrededor de 4500 TWh) proviniera de energía termosolar se reducirían las emisiones de CO<sub>2</sub> en 1,2 billones de toneladas anuales [16, 176]. Estos datos se obtienen teniendo en cuenta la electricidad que dejaría de producirse a partir de térmicas de carbón y gas, principales generadoras de emisiones contaminantes en el área de la generación eléctrica.

Sin embargo, las plantas termosolares, como cualquier acción llevada a cabo por el hombre, tienen una serie de impactos asociados. Estos están derivados por ejemplo del consumo de agua que requiere el proceso en las torres de enfriamiento del área de turbinas y para la limpieza de los espejos en el campo solar. Dado que este tipo de plantas se sitúan en zonas con alta radiación solar y que estas suelen tener escasez de agua, su instalación tendrá un impacto negativo para el entorno respecto a ese parámetro [177]. Otros impactos están relacionados con el uso de terreno y el impacto visual que supone la presencia de la instalación o el impacto sobre el ecosistema, flora y fauna, que se produce tanto durante la fase de construcción como de operación de la misma. Por otro lado, la planta puede sufrir fugas y/o vertidos que llevan asociado un riesgo de contaminación ambiental.

Un impacto inherente a cualquier sistema es el derivado de los procesos de fabricación de los materiales utilizados. Cuando existe la posibilidad de utilizar diferentes sustancias para una misma aplicación, la evaluación y cuantificación de los impactos ambientales de cada una de ellas es una herramienta muy útil, ya que permite tener en cuenta la componente medioambiental a la hora de seleccionar qué material utilizar. Incluso, en el caso de una sola opción, estudiar las cargas ambientales que se producen a lo largo del proceso de fabricación permite determinar las etapas más contaminantes, y, por tanto, definir de manera clara en qué puntos se deben incluir mejoras que hagan al material más respetuoso con el medio ambiente.

La tecnología termosolar, como se ha comentado, tiene de base un impacto medioambiental positivo, ya que su implantación lleva implícita una reducción muy importante de emisiones contaminantes. Además, evita la explotación de recursos limitados aprovechando una fuente de energía inagotable como es la energía solar. Sin embargo, y dado que cualquier actividad conlleva un impacto en el entorno, el desarrollo de esta tecnología debe hacerse buscando siempre minimizar su impacto de manera global. Para ello, un aspecto a tener en cuenta es evaluar los materiales que se



utilizan para la fabricación de los distintos elementos, teniendo en cuenta las cargas ambientales que llevan asociados estos materiales desde su fabricación hasta su integración en la planta.

En este estudio de tesis se analizará el ciclo de vida de los fluidos investigados para poder tener en cuenta su aspecto medioambiental respecto a los utilizados actualmente. De esta manera, se dispondrá de un factor más a la hora de valorar las mejoras que supondría su implantación en la tecnología. Para ello se utilizará la herramienta denominada análisis del ciclo de vida (ACV).

### 2.7.1. Análisis de ciclo de vida

El análisis del ciclo de vida es una técnica estandarizada y reconocida que permite hacer un seguimiento del impacto ambiental de un sistema de la “cuna a la tumba”. Esta expresión indica que se pueden estudiar y cuantificar los impactos desde la extracción/producción de las materias primas hasta la forma de eliminar el residuo derivado del mismo una vez que su vida útil ha finalizado. En cada una de las etapas de su vida, el sistema tendrá unas entradas (procesos de obtención de materias primas, energía requerida para su fabricación, funcionamiento, etc.) y unas salidas (emisiones, residuos, etc.). En la *Figura 47* se muestran las entradas y saldrías que compondrían un ACV general de una planta termosolar de torre central.

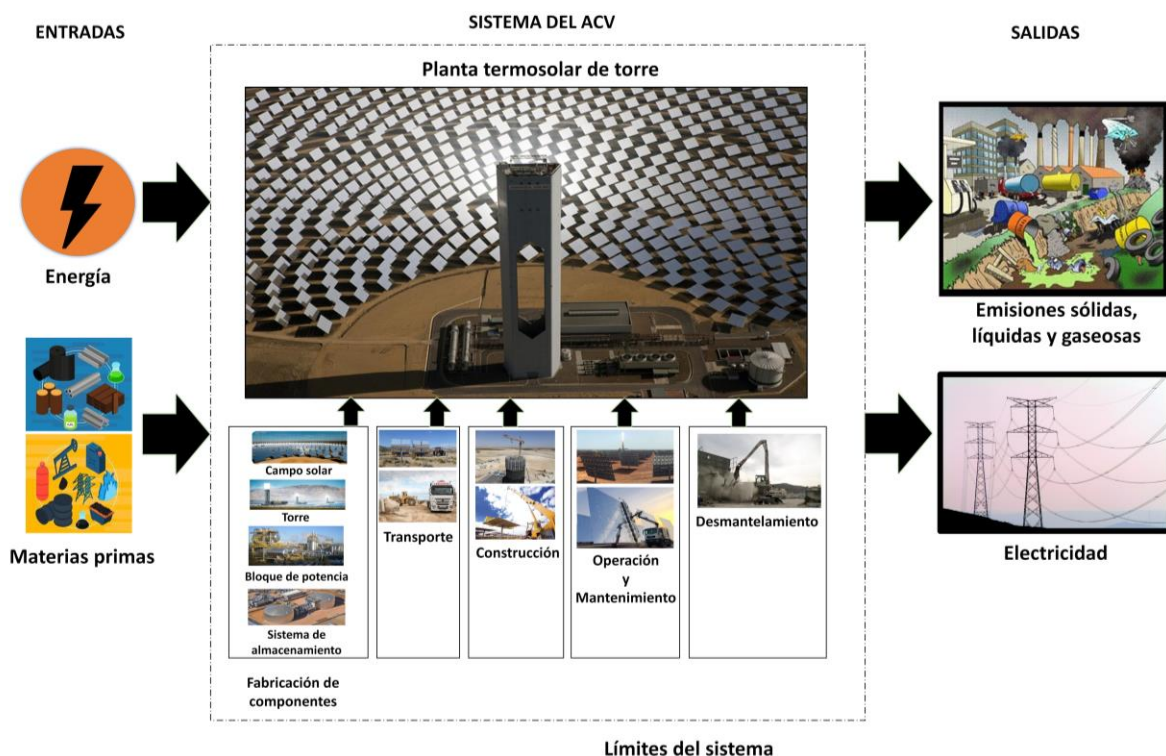


Figura 47. Entradas y salidas del análisis de ciclo de vida genérico de una planta termosolar de torre central



La *Figura 47* muestra que cada uno de los elementos y las etapas que se encuentran dentro de los límites del sistema definidos, contribuye a las entradas y salidas del sistema y por tanto también a las cargas ambientales. Por ejemplo, dado que el sistema de almacenamiento está incluido dentro de los límites del sistema, las materias primas y energía necesarias para fabricar el fluido de almacenamiento forman parte de las entradas del sistema. De igual manera, los consumos de agua y las emisiones de gases de efecto invernadero que se producen durante su fabricación tendrán que incluirse en las salidas.

Mediante el ACV, analizando estas entradas y salidas se obtienen las cargas ambientales que se producen en cada etapa del producto. Las cargas ambientales cuantifican los impactos ambientales asociados a la salud humana, recursos y efectos ambientales. Las cargas ambientales se definen analizando las salidas del sistema y se asocian a las diferentes categorías de impacto que se hayan definido.

Las categorías de impacto expresan las consecuencias ambientales debidas a los procesos o sistemas de productos a través del inventario y el sistema medioambiental que conduce la categoría. Estas categorías han de ser suficientemente amplias y significativas para su comprensión por parte de la mayoría de las personas. Por este motivo, las principales categorías llevan como nomenclatura los términos, salud humana, consecuencias ecológicas etc. Algunos ejemplos de categorías de impacto serían el agotamiento de los recursos hídricos, el agotamiento de la capa de ozono o la categoría de cambio climático.

El análisis de ciclo de vida proporciona un medio para comparar las entradas y salidas de dos sistemas o identificar qué etapa del ciclo de vida del sistema tiene el mayor impacto ambiental. A partir de esa información se obtiene orientación específica para el desarrollo de nuevos procesos o productos o para la toma de decisiones a la hora de seleccionar entre unos productos y/o procedimientos u otros.

### **2.7.2. Normativa relativa al análisis del ciclo de vida**

El desarrollo de un análisis de ciclo de vida está regulado mediante normativa ISO. Las normativas ISO son una serie de estándares desarrollados por el organismo de estandarización internacional ISO (*International Standardization Organism*), que es uno de los más importantes a nivel mundial en el área de desarrollo de normativas y estándares.

La ISO 14040:1997 fue la primera norma en desarrollar una metodología para la evaluación del ciclo de vida y nació de la necesidad de establecer un procedimiento común para la evaluación

de impactos ambientales. Actualmente las normas que se encuentran en vigor para desarrollar un ACV, son la ISO 14040:2006 *Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida y marco de referencia* y la ISO 14044:2006 *Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Requisitos y directrices*. Estas dos normas engloban y mejoran todas las normativas anteriores y marcan la metodología que se debe seguir a la hora de llevar a cabo un ACV.

### 2.7.3. Metodología del análisis de ciclo de vida

Las normas ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006 establecen que, a la hora de llevar a cabo un análisis de ciclo de vida, este se divide en cuatro fases. La *Figura 48* muestra las cuatro fases del ACV así como las principales aplicaciones de esta herramienta.



Figura 48. Fases del análisis de ciclo de vida definidas por la norma ISO 14040:2006 y las principales aplicaciones de esta herramienta

Lo más relevante que se extrae de la *Figura 48* es que las fases del ACV no se llevan a cabo de manera puramente secuencial si no que están interrelacionadas entre ellas. Esto implica que a medida que se avanza en el desarrollo del ACV es muy común que se vaya reestructurando la información relativa a cada una de sus etapas.

En la sección de esta tesis dedicada al procedimiento experimental (ver sección 5.3.2 *Metodología del análisis de ciclo de vida*) se explicará de manera detallada cada una de las fases y como se han llevado a cabo.



---

# CAPÍTULO 3

Estado del arte

---



### 3. Estado del arte

#### 3.1. Estado de la tecnología de torre central y sus perspectivas

A día de hoy, la tecnología de torre central es considerada la mejor opción para alcanzar las mayores eficiencias térmicas dentro de la tecnología termosolar [20, 21, 33]. El diseño que mayores rendimientos obtiene actualmente, utiliza como fluido caloportador y de almacenamiento nitratos fundidos (60%  $\text{NaNO}_3$  + 40%  $\text{KNO}_3$ ) [106]. El almacenamiento está constituido por un sistema directo de dos tanques. La temperatura máxima de operación, a la que los nitratos llegan al área de generación de vapor, es de 565 °C. La energía almacenada en los nitratos se utiliza para generar vapor alrededor de 100 bar – 150 bar y 540 °C que pasa al bloque de potencia basado en el ciclo Rankine. Los estudios realizados por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) de Estados Unidos, muestran que las plantas instaladas en los últimos años han disminuido los costes de la electricidad termosolar alrededor de un 50% con respecto a la de tecnología cilindro-parabólico instalada a principios de esta década [21]. En la [Figura 49](#) se puede ver el coste del kWh producido con energía termosolar sin almacenamiento (se toma como referencia el año 2010) y con almacenamiento de 6 horas y 12 horas (datos tomados en 2017 de plantas en operación).

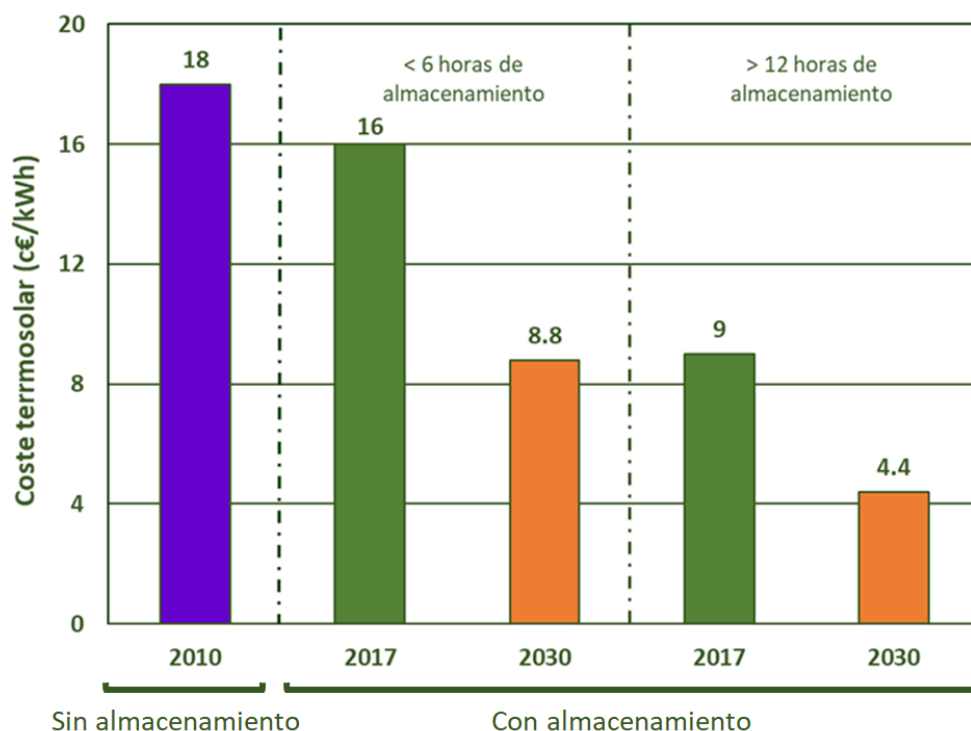


Figura 49. Evolución del precio del kWh producido con energía termosolar y perspectivas para 2030. Fuente: [21]

Los costes previstos para 2030 han sido estimados por el Departamento de Energía de Estados Unidos en base a las nuevas líneas de innovación propuestas por esta misma institución [21, 178].

En una planta de generación eléctrica, la eficiencia está estrechamente relacionada con la temperatura y la presión del vapor que llega a la turbina. Desde la crisis del petróleo en 1970, los esfuerzos han estado concentrados en aumentar estos parámetros, reforzándose a partir de los años 90 con el compromiso a nivel mundial de reducir las emisiones contaminantes. Desde los años 70 hasta el inicio del nuevo siglo, el aumento de temperatura logrado se estima en 60 °C, pasando de los 540 °C hasta los 600 °C. En la actualidad, encontramos turbinas que trabajan alrededor de 650 °C. Para 2030 se espera que este tipo de turbinas esté implantado en numerosas plantas y se hayan desarrollado otras nuevas que alcancen los 700 °C [179]. Diversos estudios indican que un aumento de 110 °C en la temperatura del vapor que se genera en las plantas termosolares puede llevar hasta un incremento del 15% en el rendimiento de las turbinas basadas en el ciclo Rankine [179, 180]. Por ello, encontrar fluidos que permitan alcanzar niveles de temperatura de 700 °C permitiría grandes aumentos de la eficiencia de las plantas, manteniendo la tecnología de generación de vapor ya consolidada.

Independientemente de los retos tecnológicos que supone, la comunidad científica está de acuerdo en que los bloques de potencia basados en el ciclo Brayton proporcionarían una mayor eficiencia en el área de la termosolar. Además de un mayor rendimiento, el ciclo de potencia de Brayton supone menor complejidad en el área de generación de electricidad con menor número de equipos y por tanto un menor coste [21]. Javanshur et al. [43], Turchi et al. [44] y Padilla et al. [45], entre otros, realizaron varias simulaciones del rendimiento de los ciclo Rankine y Brayton a distintas temperaturas y concluyen que por encima de 650 °C, el ciclo Brayton obtiene las mayores eficiencias, superiores al 50%. Ahn et al. hacen una revisión del estado del arte del ciclo de Brayton basado en CO<sub>2</sub> supercrítico (s-CO<sub>2</sub>), y concluyen que las razones de elegir este fluido como la mejor alternativa son que aumenta la eficiencia en un 5% con respecto al ciclo de Rankine en las mismas condiciones, que el tamaño del bloque de potencia se reduce en, hasta cuatro veces comparado nuevamente con el actual ciclo Rankine y que permite el enfriamiento mediante aire seco evitándose así, el consumo de agua [181]. Este último punto es crítico en la tecnología termosolar donde las plantas, generalmente, están instaladas en zonas desérticas o con pocas lluvias y por tanto el consumo de este bien tiene un alto impacto ambiental y social.

Pero el motivo más importante para que el s-CO<sub>2</sub> sea considerado el fluido más adecuado para las nuevas plantas de torre central es que existen distintas iniciativas han apostado por él, para

hacer de la termosolar una tecnología más rentable. Las iniciativas más importantes desarrolladas en los últimos años a nivel mundial son el programa SunShot, desarrollado por el Departamento de Energía de Estados Unidos o la ASTRI, iniciativa australiana de investigación de energía termosolar [106, 181]. Al destinarse fondos de investigación directamente enfocados al uso del  $s\text{-CO}_2$ , ahora mismo su tecnología se encuentra más desarrollada que la de cualquier otro fluido [181].

Como se ha comentado previamente, el resultado de diversas investigaciones muestra que el ciclo de Brayton basado en  $s\text{-CO}_2$  proporciona mejoras óptimas cuando la temperatura máxima del ciclo es superior a los  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  [106], en esa situación, la eficiencia del ciclo Brayton supera la del ciclo Rankine. Para alcanzar estas temperaturas es necesario utilizar materiales para la captación y el almacenamiento de la energía solar que permitan trabajar en esas condiciones. Por ello, el departamento de Energía de Estados Unidos, a través de los organismos NREL y los laboratorios SANDIA, estableció en 2017 una hoja de ruta para la tecnología termosolar basada en la implementación del ciclo de Brayton con  $s\text{-CO}_2$ . El programa se denomina GEN3 y establece tres líneas de investigación respecto a los materiales caloportadores y de almacenamiento a utilizar en la nueva generación de plantas de torre central. Todas ellas están enfocadas a alcanzar temperaturas que superen los  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  [21].

Una de las líneas está centrada en la utilización de partículas sólidas como fluido caloportador, por lo que hay que mantenerlas fluyendo por la instalación de torre central. Aunque existe tecnología muy madura acerca del transporte de partículas sólidas, este caso se basa en la transferencia de calor de las partículas al  $s\text{-CO}_2$  que es una tecnología completamente nueva y que por tanto lleva asociada grandes retos tecnológicos [21, 182].

Una segunda línea pretende desarrollar plantas de torre central con sistemas de almacenamiento indirecto. En este caso, se utilizaría el  $\text{CO}_2$  supercrítico como fluido caloportador y este tendría que transferir el calor a otro medio para almacenarlo. Las investigaciones están enfocadas a que este segundo medio esté basado en partículas sólidas o materiales de cambio de fase [21].

La tercera línea se basa en sales fundidas como fluido caloportador y de almacenamiento térmico. Esta tecnología es la más conocida y la que se considera más factible a corto plazo. Dado que la tecnología utilizada actualmente está basada en este tipo de fluidos su implementación será más rápida con modificaciones en el modo de operación y diseño de las plantas menos complejas que las otras opciones. El principal reto viene asociado a las temperaturas de operación que se establecen en un mínimo de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Otro punto importante es que el ciclo de Brayton de  $s\text{-CO}_2$  tiene



como punto frío óptimo temperaturas alrededor de 400 °C frente a los 300 °C del ciclo de Rankine. Esto permite utilizar sales con mayores puntos de fusión que la actual Sal Solar [106]. El programa propone especialmente dos grupos de sales fundidas: cloruros y carbonatos. De ambas se requiere una actualización de las propiedades físicas y térmicas de las mezclas propuestas y especialmente un estudio en profundidad de los mecanismos de corrosión que se producen en estos fluidos [21, 183]. Esto último es de vital importancia para determinar qué aleaciones son capaces de resistir las condiciones de operación en contacto con ellos, buscando aquellas que permitan los menores costes tanto de inversión como de operación [184].

Esta tesis pretende aportar información relevante para esta línea de investigación, y como sistema de estudio se han seleccionado los carbonatos fundidos. El primer objetivo marcado será determinar la información útil de la que se dispone a día de hoy e enriquecer aquellas áreas en las que los estudios han sido más escasos o requieren una actualización. Para ello, como punto de partida, se procederá a un análisis en profundidad del estado del arte de los carbonatos fundidos.

### 3.2. Análisis de antecedentes de los carbonatos fundidos

Los primeros estudios y aplicaciones de las sales fundidas, y en concreto de los carbonatos, con fines energéticos empezaron a aparecer en la década de los 60 [135]. Janz es uno de los investigadores más importantes en el estudio de las sales fundidas en esos años. Empezó sus trabajos en 1967 creando una base de datos de propiedades de sales fundidas aptas para su uso como medios de almacenamiento de energía [101, 102]. Entre 1972 y 1983 trabajó en el programa “*Molten Salts Standards*”, en el cual acumuló valores de propiedades físico-químicas de numerosas mezclas de sales fundidas que a día de hoy se siguen utilizando como punto de partida en las simulaciones del desarrollo de nuevos fluidos [101, 185, 186].

Durante los años 70 y 80 el interés en los carbonatos se centró en muchas y diferentes aplicaciones entre las que se encontraban el almacenamiento de calor [186-191] y su utilización como electrolito en pilas de combustible [192, 193]. Las investigaciones relativas al uso de carbonatos como fluido de almacenamiento no se desarrollaron durante aquellos primeros años, sin embargo, el desarrollo de las pilas de combustible basadas en estas sales estaba en pleno auge debido a la crisis del petróleo de los años 70 [135]. Este hecho es el que propició que la tecnología de pilas de combustible de carbonatos fundidos, conocidas comúnmente por sus siglas en inglés MCFC (*Molten Carbonates Fuel Cells*) siga siendo una tecnología energética instaurada comercialmente.

Las pilas de combustible de carbonatos fundidos son células de combustible de alta temperatura. El rango de temperaturas de trabajo se suele encontrar entre los 600 °C y los 700 °C lo que permite que se pueda utilizar el gas natural como combustible sin que tenga que ser previamente procesado. En la *Figura 50* se pueden ver los elementos que constituyen una pila de combustible de carbonatos fundidos.

El electrolito en estas células está constituido por carbonatos fundidos, generalmente una mezcla de carbonato de litio y carbonato de potasio o bien carbonato de litio y carbonato de sodio. Los iones procedentes de los carbonatos fluyen del cátodo al ánodo donde se combinan con hidrógeno para dar lugar a agua, dióxido de carbono y electrones. Éstos últimos se conducen a través de un circuito externo al cátodo produciendo así electricidad. Generalmente el cátodo está fabricado de níquel y el ánodo de óxido de níquel y estos materiales actúan como catalizador de la reacción, evitándose la necesidad de utilizar metales nobles como ocurre en otro tipo de células de combustible. El principal inconveniente es el alto grado de corrosión que producen los carbonatos a esas temperaturas por lo que a día de hoy se siguen investigando nuevos materiales que soporten las condiciones de operación de estos sistemas [194].

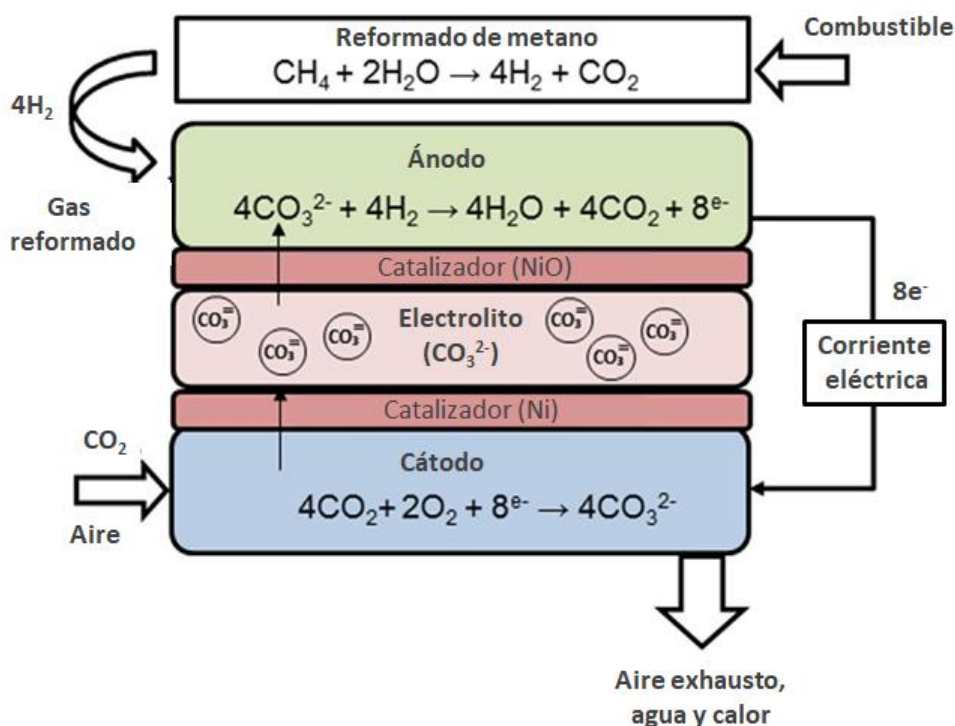


Figura 50. Esquema de trabajo de una pila de combustible de carbonatos fundidos. Fuente: [195]

Durante las décadas finales del siglo XX encontramos numerosas publicaciones del estudio de los carbonatos fundidos, pero, en su mayor parte, desde el punto de vista de su utilización como electrolito en las pilas de combustible.

El interés de los carbonatos fundidos desde el punto de vista de fluido de almacenamiento térmico ha vuelto a reactivarse en esta última década. Su principal atractivo es que tienen una estabilidad térmica muy superior a los nitratos lo que permitiría temperaturas de operación de las plantas por encima de los 700 °C. Estos niveles de temperatura permiten la utilización de los ciclos Brayton y Rankine aumentando la eficiencia de la conversión de energía térmica a eléctrica y por tanto aumentando la necesitada rentabilidad de este tipo de plantas [196]. Su interés se ha visto fomentado, como se ha comentado anteriormente, por la mayor penetración de la tecnología termosolar de torre y la necesidad de alcanzar mayores temperaturas de operación que la lleven a un grado mayor de eficiencia [21, 33, 196]

Esta evolución histórica del interés científico y tecnológico en los carbonatos fundidos, se ha observado claramente durante la revisión bibliográfica llevada a cabo en el marco de esta tesis.

Para llevar a cabo la revisión se utilizó principalmente la base de datos *Web of Science* [197]. Esta base de datos es una de las más importantes a nivel mundial, pertenece a la compañía *Clarivate Analytics* y en España está gestionada por la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT). A día de hoy, esta plataforma permite consultar de manera combinada un enorme número de bases de datos que engloban artículos en revistas científicas, patentes, actas de congresos, etc. De manera global, la base de datos *Web of Science* permite acceder a publicaciones comprendidas entre el año 1900 y la actualidad [197-199].

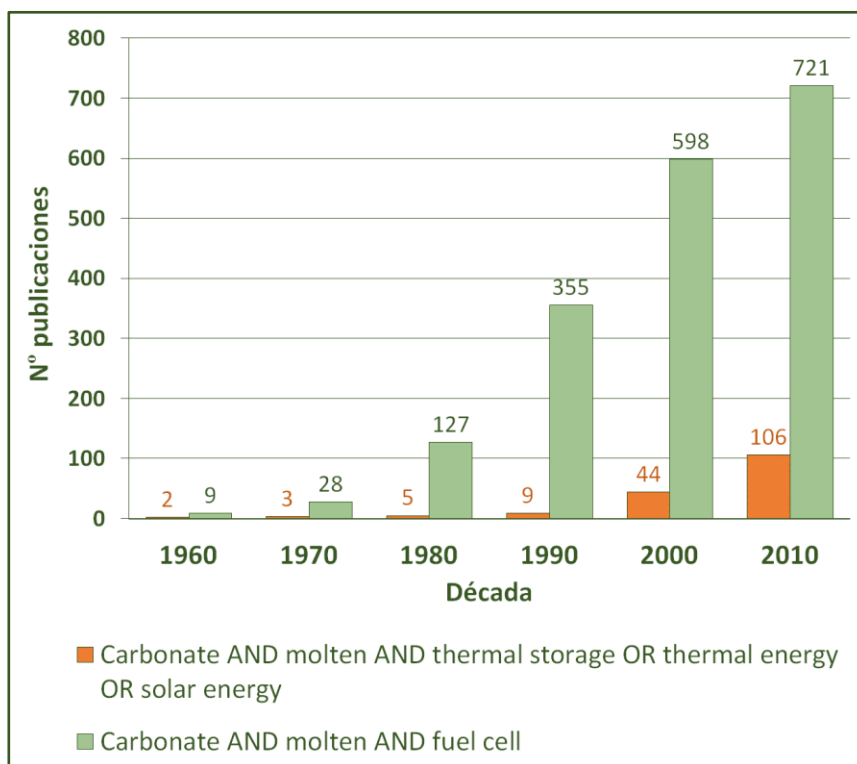
Las búsquedas se han hecho en inglés ya que éste es el idioma principal dentro de las publicaciones científicas. La elección de palabras clave podría decirse que es la parte más crítica de la búsqueda bibliográfica, ya que en función de éstas y de las posibles combinaciones que se definan, se accederá de manera más o menos completa la información disponible. En este caso, el interés está centrado en revisar la información disponible del eutéctico ternario de carbonatos desde el punto de vista de su utilización como fluido de almacenamiento de calor. La segunda área de interés es evaluar qué materiales han mostrado ser resistentes al efecto corrosivo de la mezcla de carbonatos y a las condiciones de operación de las plantas termosolares.

En este caso las palabras clave definidas han sido: *carbonate, molten, alkali, ternary, eutectic, thermal storage, fuel cell, corrosion and solar*. Se han utilizado los operadores booleanos AND, OR

and NOT para ampliar o restringir las búsquedas, obteniendo la mayor información posible de los resultados obtenidos.

Tras diversas búsquedas combinando las palabras clave descritas y analizando los resultados, se observó que, para tener una visión general de la evolución científica en el área de los carbonatos fundidos desde nuestra área de interés, era suficiente con diferenciar entre carbonatos fundidos aplicados a pilas de combustible y carbonatos con aplicación en la tecnología termosolar, principalmente como fluido de almacenamiento térmico. Se obtenían prácticamente los mismos resultados al definir como palabras clave: carbonate, molten, thermal storage, solar energy, corrosion y combinarlas de distintas maneras entre sí haciendo uso de los operadores booleanos.

La *Figura 51* muestra de una manera clara la evolución de las dos aplicaciones principales de los carbonatos fundidos. En ella se indican el número de publicaciones encontradas para cada una de las búsquedas desde la década de 1960 hasta nuestros días diferenciando exclusivamente entre las relativas a las pilas de combustible de carbonatos fundidos y las de uso de los carbonatos como fluido de almacenamiento.

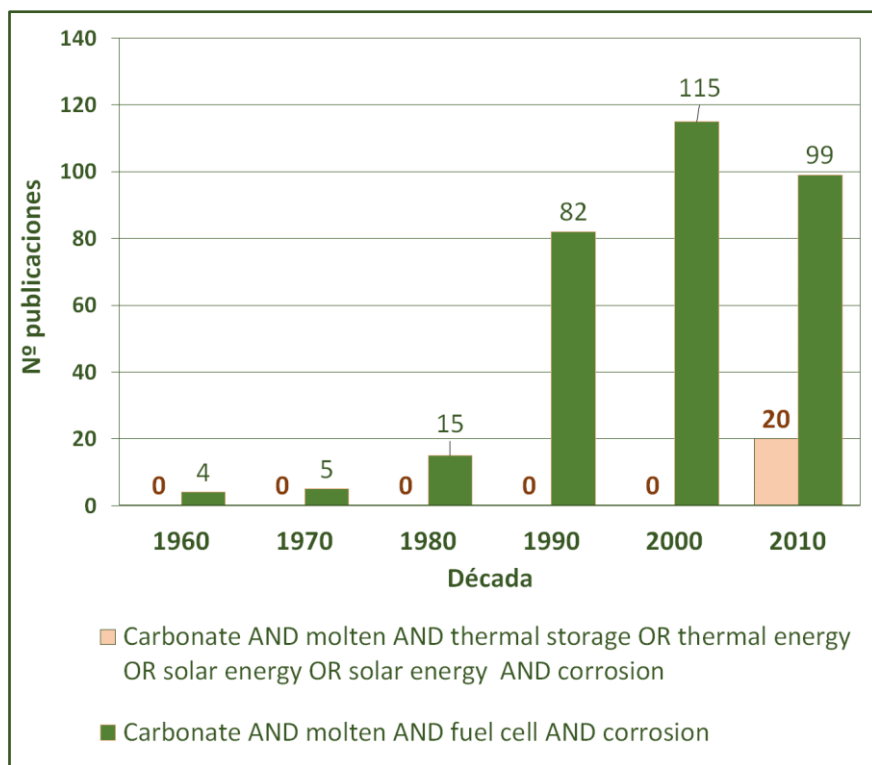


*Figura 51. Publicaciones relativas a carbonatos fundidos para almacenamiento térmico y pilas de combustible de la década de 1960 a la década de 2010.*

Como se comentó antes, las investigaciones respecto a la utilización de carbonatos fundidos como electrolitos en las pilas de combustible fueron implementadas industrialmente y a día de hoy es una tecnología asentada en la que aún se sigue investigando para buscar puntos de mejora.

En la *Figura 51* se ve claramente que el interés por los carbonatos como fluido de almacenamiento se ha desarrollado en los últimos 20 años, y, aun así, la información existente es escasa. Como se puede ver, en la última década, las investigaciones de los carbonatos en su aplicación como electrolitos han sido siete veces más numerosas que como fluido con capacidad para captar y almacenar la energía calorífica.

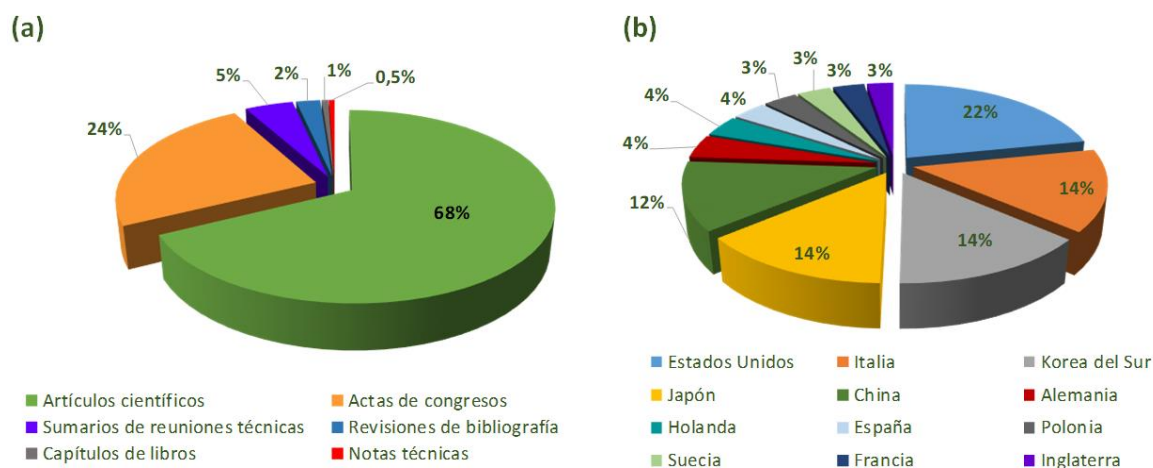
Una línea importante de la investigación de los carbonatos, reclamada de manera específica por el Departamento de Energía de Estados Unidos [21], es encontrar materiales capaces de soportar el carácter corrosivo de los carbonatos a las condiciones en las que debe operar la torre solar. Por ello, entre las publicaciones anteriores se han restringido los resultados a aquellos centrados en el estudio de la corrosión. En la *Figura 52* se muestra, de manera análoga a la búsqueda anterior, el número de publicaciones relativas a la corrosión que ocurre en las pilas de combustible de carbonatos fundidos y a la que ocurriría en las plantas termosolares que utilizaran carbonatos como fluido.



*Figura 52. Publicaciones relativas a la corrosión provocada por carbonatos fundidos utilizados para almacenamiento térmico y pilas de combustible de la década de 1960 a la década de 2010.*

Los resultados muestran que, excepto algunos estudios de los últimos años, no existen prácticamente publicaciones con información de la corrosión de la mezcla ternaria de carbonatos en las condiciones de aplicación en la tecnología termosolar de torre. Por ello, es de gran interés tener como punto de partida la información respecto al efecto corrosivo de los carbonatos, aunque ni la mezcla ni las condiciones de operación sean exactamente las mismas que nos interesan.

En la *Figura 53 (a)* se muestra el desglose de todas las publicaciones por su tipología mientras que en la *Figura 53 (b)* las publicaciones se han clasificado por el país de publicación. Respecto a este segundo criterio, únicamente se han tenido en cuenta aquellos países que cuentan con más de cincuenta publicaciones relacionadas con la temática.



*Figura 53. Clasificación de las publicaciones relativas a la corrosión provocada por carbonatos fundidos utilizados para almacenamiento térmico y pilas de combustible de la década de 1960 a la década de 2010, por: (a) Tipo de publicación y (b) País de publicación*

Como se puede ver, Estado Unidos es el país donde mayor interés científico se ha mostrado por los carbonatos fundidos tanto desde el punto de vista de su utilización como electrolito en las pilas de combustible como de fluido de almacenamiento. Los principales países asiáticos, Japón, China y Corea del Sur muestran también una gran actividad en esta tecnología. Respecto a Europa, llama la atención la relevancia de Italia, que, si bien tiene un papel relevante dentro de la producción científica europea, no es de los más países que más destaca [200]. Según un artículo de 2017 sobre la producción científica europea, los países europeos más destacados suelen ser Reino Unido y Alemania, sin embargo, en este caso se mantienen en la media [200]. Por otro lado, España se encuentra dentro de los 12 países que mayor número de investigaciones ha dedicado a los carbonatos fundidos. Un análisis más detallado de los estudios desarrollados en España muestra que

el interés se desarrolló desde la década de los 90 y ha estado centrado principalmente en las pilas de combustible de carbonatos fundidos. Sólo en los últimos cinco años comienzan a aparecer investigaciones enfocadas a utilizar estos compuestos como fluido con aplicaciones en la tecnología termosolar.

Lo que más llama la atención de la clasificación de las publicaciones por tipología (*Figura 53 (a)*) es que no aparecía ninguna patente relativa al uso de los carbonatos como fluido almacenador de energía y tampoco como electrolito en las pilas de combustible. Este resultado podía venir derivado de que la base de datos de patentes utilizada en *Web of Science*, *Derwent Innovation Index*, sólo disponía de información hasta 2009 [197], por ello se complementó la búsqueda con la herramienta *Espacenet*. *Espacenet* es una herramienta online de búsqueda de patentes desarrollada por la Oficina de Patentes Europea en 1998, que a día de hoy da acceso a más de 100 millones de patentes en todo el mundo [201].

Como palabras clave en la búsqueda en *Espacenet* se eligieron: *molten carbonate*, *thermal storage*, *solar energy*. La combinación de estas palabras y un análisis de los resultados obtenidos para restringirlos a nuestro objetivo, el uso de carbonatos como fluido almacenador de energía, proporcionó 44 resultados. La distribución por años se muestra en la *Figura 54*. Los resultados muestran que hubo un claro interés en impulsar la implantación industrial de los carbonatos como fluido de almacenamiento y calefacción durante los años 80.

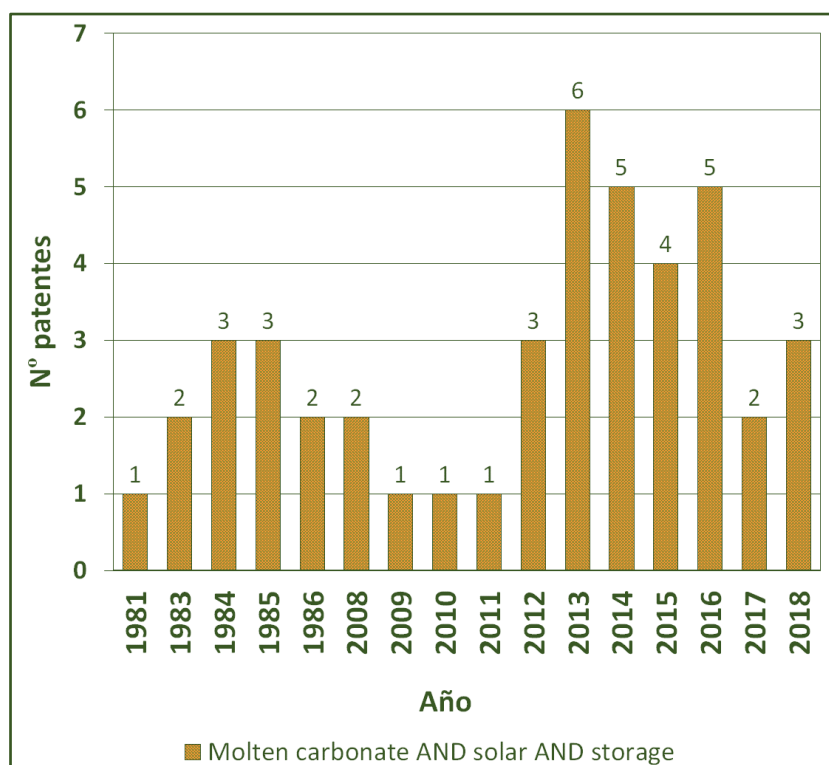


Figura 54. Patentes relativas a la utilización de carbonatos como medio de almacenamiento de energía solar.

Durante los primeros años encontramos que las patentes fueron publicadas casi exclusivamente en Japón y Estados Unidos. Sin embargo, como se puede ver en la [Figura 55](#), más del 60% de las patentes encontradas han sido protegidas en China, todas ellas desde el año 2000. Esto pone de manifiesto la gran importancia que se está dando a la tecnología termosolar en ese país.

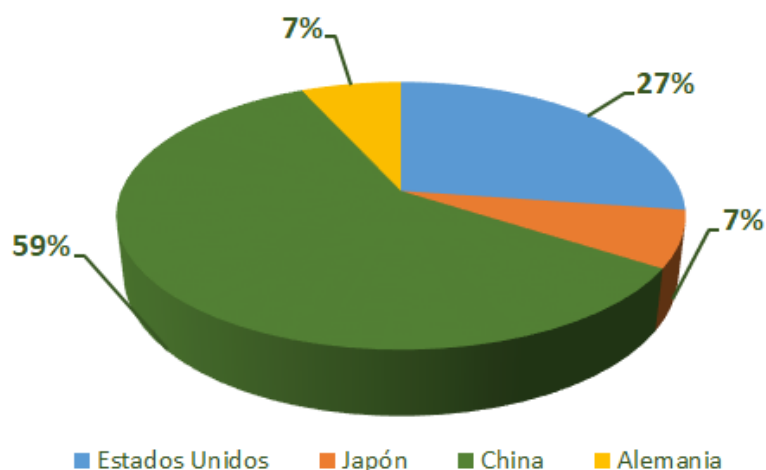


Figura 55. Distribución por países de patentes relativas a la utilización de carbonatos como medio de almacenamiento de energía solar.



Tras la revisión de las patentes, se ha constatado que, durante los primeros años se protegieron mezclas de sales (carbonatos, fosfatos, sulfatos, aluminuros, hidróxidos etc.) en distintas proporciones y altamente hidratadas. Su aplicación se centraba en el calentamiento pasivo de viviendas mediante la captación de la energía solar con estos fluidos [202-208]. Las temperaturas de utilización no superaban los 150 °C, considerablemente bajas si las comparamos con las que se buscan actualmente en la tecnología termosolar.

Se ha observado que, a partir de 2008, las patentes relacionadas con la aplicación de los carbonatos fundidos en la tecnología termosolar se centran en la protección de diferentes aditivos a mezclas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Estas patentes, de forma general, protegen el método de preparación de las mezclas aditivadas. Sin embargo, en algunos casos, la patente protege además, de manera específica, la utilización de las mezclas en aplicaciones de almacenamiento de energía solar [209, 210]. En la *Figura 56*, se pueden ver los principales aditivos utilizados por los inventores.

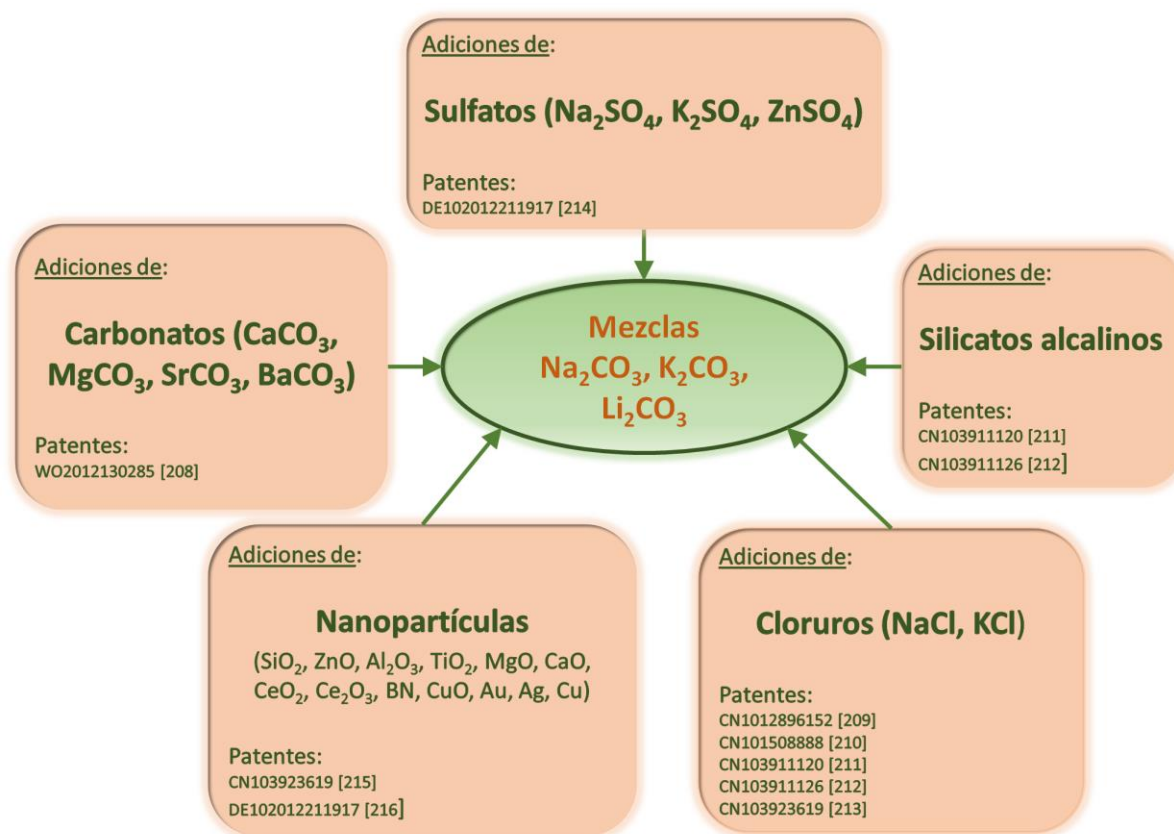


Figura 56. Patentes de mezclas aditivadas de carbonatos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para aplicaciones termosolares [209-216]

Las adiciones de sulfatos, carbonatos, silicatos y cloruros protegidas en las patentes tienen como objetivo principal la reducción del punto de fusión de las mezclas base de carbonatos sobre las

que son añadidas. La única excepción son las nanopartículas. En este caso, las reivindicaciones establecen que las adiciones de las distintas nanopartículas implican un aumento de la capacidad calorífica y de la conductividad térmica de las mezclas [215, 216].

Una vez analizadas las patentes relativas a mezclas de carbonatos fundidos, se puede concluir que el sistema de estudio de este trabajo, 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , ha sido objeto de interés en los últimos años y han sido varios los inventores que han decidido proteger los resultados obtenidos incluyendo distintas modificaciones sobre la composición original. De forma general, la información publicada en las patentes respecto a las propiedades de las mezclas se reduce casi exclusivamente a puntos de fusión y degradación. En algunos casos se proporciona también la entalpía fusión/congelación, especialmente cuando los fluidos protegidos están orientados a utilizarse como sistemas de almacenamiento de cambio de fase. Sin embargo, no proporcionan información respecto a otras propiedades físicas y térmicas que son críticas para que las mezclas protegidas puedan ser utilizadas industrialmente.

Esta tesis tiene una última línea de investigación que se centra en dar relevancia al impacto medioambiental de los nuevos elementos que se van desarrollando dentro de la tecnología termosolar. En concreto se pretende cuantificar el impacto medioambiental de los fluidos desarrollados de manera que se pueda incluir este criterio a la hora de seleccionar aquellos que mejores propiedades presentan. Por ello se hizo también una revisión de la bibliografía disponible centrada en el estudio medioambiental de la utilización de los carbonatos fundidos como fluidos para la generación eléctrica.

A día de hoy aún es poco común evaluar el impacto ambiental de una manera paralela al desarrollo técnico desde su etapa de investigación inicial. Vistos los escasos resultados obtenidos en los apartados anteriores respecto a la literatura de los carbonatos como fluido termosolar, era de esperar que no existan estudios sobre el impacto medioambiental que podría tener la implantación de los carbonatos como fluido de trabajo en las termosolares de torre central. Por ello, se afrontó la búsqueda desde dos puntos de vista:

- Estudios de análisis de ciclo de vida o impacto ambiental de carbonatos alcalinos. Con esta línea de búsqueda tenemos como objetivo determinar si se ha evaluado el impacto ambiental del uso de los carbonatos fundidos independientemente de la aplicación industrial en que hayan sido utilizados. Como palabras clave se seleccionaron: *molten carbonate, environmental impact, life cycle analysis, LCA*

En este caso, la búsqueda bibliográfica dio como resultado 39 publicaciones. Como se puede ver en la distribución por años de la *Figura 57*, podemos decir que desde principios de los 90 ya existe una cierta preocupación general respecto a cómo afectan los procesos industriales al medio ambiente. Sin embargo, el número de publicaciones, que se mantiene en 2 o 3 al año, indica que no es un tema prioritario. Analizando la temática de los resultados confirmamos que en todos los casos los estudios se habían realizado sobre pilas de combustible de carbonatos fundidos, pero en muchos de los estudios en lugar de evaluar el impacto ambiental propiamente dicho los autores se centran en la eficiencia y el coste de la electricidad producida, comparándolas con otras tecnologías.

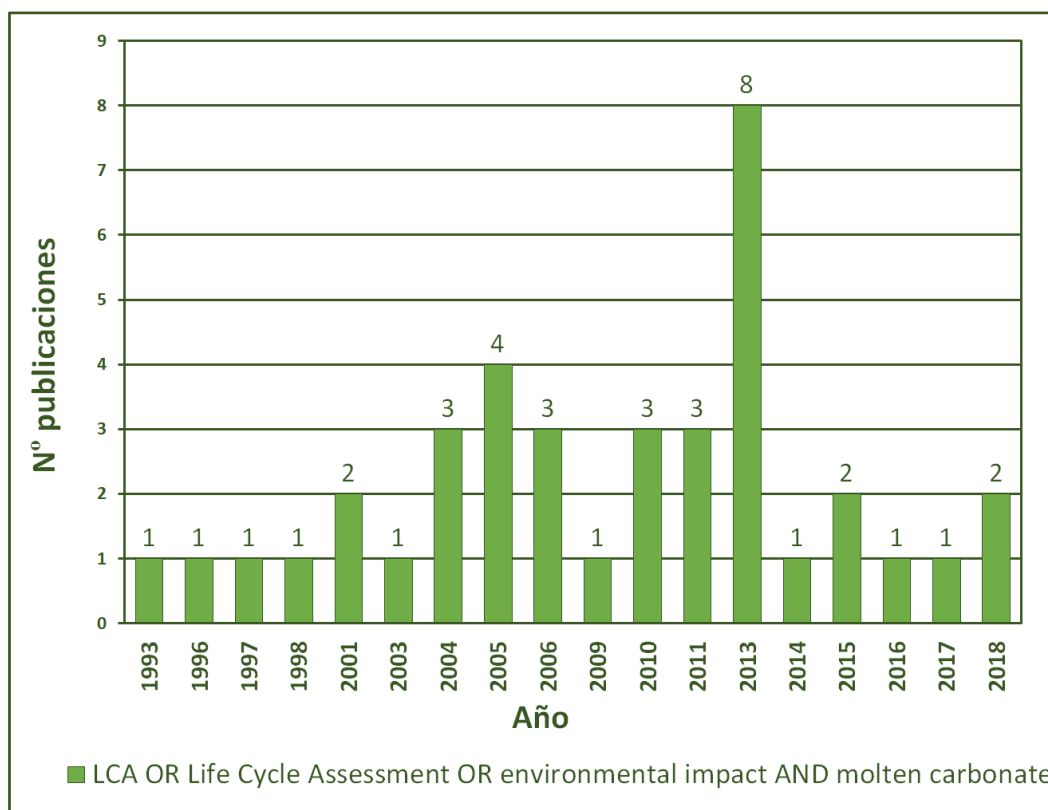


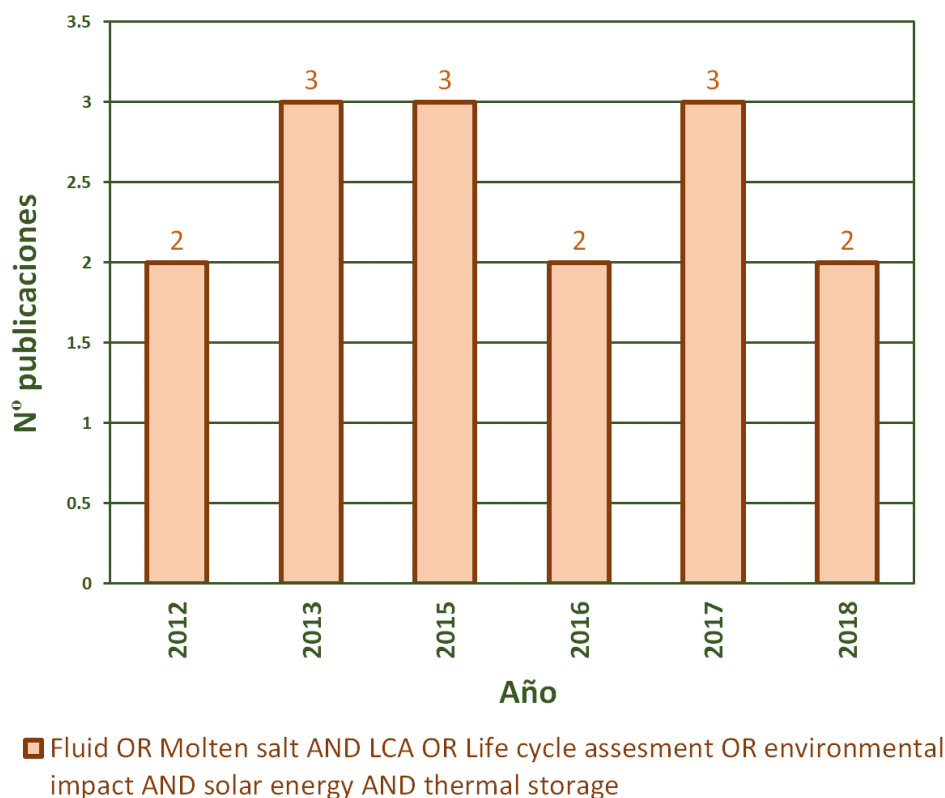
Figura 57. Publicaciones relativas al impacto ambiental de la utilización de carbonatos alcalinos en la industria.

Tras revisar todos los resultados no se ha encontrado ninguna publicación en las que se estudie de manera específica los impactos asociados a la mezcla de carbonatos utilizada como electrolito. De forma general se evalúa el impacto ambiental de la tecnología casi siempre con el objetivo de compararlo con el de otras tecnologías. En algún caso encontramos que sí tiene en cuenta específicamente los carbonatos alcalinos como entrada cuantificada al sistema [217] pero los impactos resultantes son mostrados de manera global para la pila de combustible, por lo que en

ningún caso es posible evaluar de manera independiente qué impactos tienen los carbonatos ni cómo se podría actuar para reducirlos.

- Estudios de análisis de ciclo de vida de fluidos caloportadores y de almacenamiento en la tecnología termosolar. En este caso queremos evaluar la importancia que se está dando al impacto medioambiental de los fluidos que se seleccionan para las plantas termosolares y si se tiene en cuenta este criterio a la hora de proponer nuevas soluciones. Como palabras clave se seleccionaron: *fluids, molten salts, environmental impact, life cycle analysis, LCA, thermal storage, solar energy*.

Cuando se introdujeron todas las palabras en los motores de búsqueda de *Web of Science* se obtuvieron 15 resultados. La distribución de las mismas por año de publicación se puede ver en la *Figura 58*.



*Figura 58. Estudios relativos al impacto ambiental derivado de materiales utilizados como medio de almacenamiento de energía solar.*

Lo primero que llama la atención de los resultados en la *Figura 58*, es que revelan que el estudio del impacto ambiental en el ámbito de los fluidos termosolares es algo novedoso de esta

última década y que hasta 2018 aún no ha tenido un impacto relevante en la comunidad científica. El análisis en profundidad de todas las publicaciones, reveló además que prácticamente ninguna de ellas está centrada realmente en el impacto de los fluidos utilizados. Igual que ocurría en la búsqueda anterior, las investigaciones están centradas en el análisis de ciclo de vida de las distintas tecnologías termosolares, y la mayoría no profundizan en el impacto específico de cada uno de los elementos y por tanto tampoco en el fluido utilizado para el transporte y/o almacenamiento de la energía. En 2017, Lamnatou y Chemisana realizaron una revisión acerca de este mismo tema y llegaron a las mismas conclusiones [218]. Entre las 15 publicaciones únicamente encontramos cinco en las que realmente se estudie específicamente los impactos medioambientales derivados los fluidos termosolares [177, 219-221]. Batuecas et al. realizan el estudio más profundo respecto a los fluidos termosolares encontrado en bibliografía. Se centran en un análisis del ciclo de vida específico de los fluidos que se utilizan a nivel comercial: el aceite térmico Therminol®, la Sal Solar (60%  $\text{NaNO}_3$  + 40%  $\text{KNO}_3$ ) y la sal HITEC® (40%  $\text{NaNO}_2$  + 53%  $\text{KNO}_3$  + 7%  $\text{NaNO}_3$ ). Las categorías de impacto medioambiental estudiadas fueron: agotamiento de los recursos abióticos (ADP), Agotamiento de combustibles fósiles (*ADP (fossil fuel)*), cambio climático (*GWP*), agotamiento del ozono estratosférico (*ODP*), toxicidad humana (*HTP*), ecotoxicidad terrestre (*TEP*), oxidación fotoquímica (*POCP*), acidificación (*AP*) y eutrofización (*EP*). En la *Figura 59*, se pueden ver los resultados comparativos obtenidos en dicha investigación que muestran claramente que la sustitución del aceite por sales fundidas supone una gran mejora medioambiental.

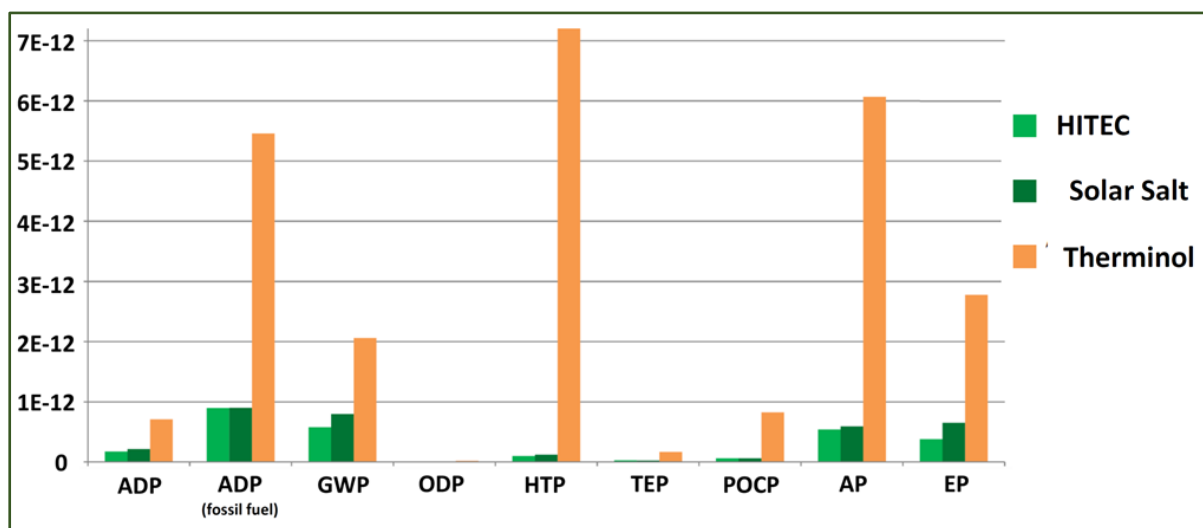


Figura 59. Análisis de ciclo de vida comparativo de los fluidos termosolares: Therminol, Sal Solar y sal HITEC [222]

Concluyen que la sustitución del aceite térmico por sales fundidas en la tecnología cilindro-parabólica supondría reducir más de un 60% el impacto medioambiental debido al fluido caloportador [222, 223].

Tras el análisis del estado del arte del impacto medioambiental de los fluidos termosolares, se puede concluir que las investigaciones publicadas hasta la actualidad son escasas y es necesario dar una mayor importancia a este aspecto. En el caso específico de los carbonatos fundidos no se ha encontrado ningún estudio que analice los impactos ambientales asociados a estas sales. Dado que en la actualidad se les está considerando seriamente para ser implementados en la tecnología termosolar de torre central, es el momento perfecto para estudiar sus efectos perjudiciales para el medio ambiente y buscar la forma de reducirlos.

### 3.3. Propiedades físicas y térmicas de los carbonatos fundidos

En el apartado anterior se ha analizado la producción científica relativa a los carbonatos fundidos de manera cuantitativa. En esta sección se va a analizar, de forma cualitativa, la información contenida en las publicaciones desde el punto de vista de la aplicación de los carbonatos alcalinos en la tecnología termosolar. El objetivo es determinar de qué información útil se dispone y detectar aquellas áreas en las que los estudios han sido más escasos o requieren una actualización.

#### 3.3.1. Temperatura de fusión y congelación

Los carbonatos considerados en este estudio son los carbonatos alcalinos y concretamente el carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Los carbonatos son compuestos que tienen alto punto de fusión, sin embargo, las mezclas binarias y ternaria de estos tres carbonatos presentan composiciones eutécticas cuyas temperaturas de fusión las hace poder ser consideradas en la tecnología termosolar.

Los diagramas de fases de las mezclas binarias y ternarias de estos carbonatos fueron recopilados por Janz en 1969 en la primera base de datos de la historia relativa a las propiedades de sales fundidas [107]. Se ha consultado la base de datos del software de simulación termodinámica FactSage® y se ha confirmado que los diagramas de fases que recoge no presentan grandes cambios con respecto a los recogidos en los años 70 [224]. En la *Tabla 8* se recogen los puntos de fusión de los tres carbonatos por separado, así como las composiciones eutécticas y temperatura de fusión de las combinaciones binarias y ternaria procedentes de las dos fuentes bibliográficas.

Los datos más actuales extraídos de FactSage® muestran que la mezcla binaria  $K_2CO_3$  -  $Li_2CO_3$  presenta dos puntos eutécticos, uno para la composición molar 0,60  $K_2CO_3$  – 0,40  $Li_2CO_3$ , con un punto de fusión de 495 °C y el segundo para la composición 0,38  $K_2CO_3$  – 0,62  $Li_2CO_3$  con un punto de fusión de 485 °C. En el caso de las mezclas binarias  $K_2CO_3$  –  $Na_2CO_3$  y  $Li_2CO_3$  –  $Na_2CO_3$ , respectivamente, se puede observar que ambas tienen un único punto eutéctico. En el primer caso se corresponde con una composición de 0,58  $Na_2CO_3$  – 0,42  $K_2CO_3$  y temperatura de 709 °C y en el caso de la mezcla binaria  $Li_2CO_3$  –  $Na_2CO_3$  encontramos la composición eutéctica para 0,48  $Na_2CO_3$  – 0,52  $Li_2CO_3$  con un punto de fusión de la misma de 502 °C.

Tabla 8. Puntos de fusión de los carbonatos  $Li_2CO_3$  y 32%  $K_2CO_3$  y sus eutécticos binarios y ternarios. Fuente: [107, 136, 224]

Factasage (2003)		Janz (1969)	
Compuesto/mezcla (fracción molar)	T fusión (°C)	Compuesto/mezcla (fracción molar)	T fusión (°C)
$Li_2CO_3$	730	$Li_2CO_3$	723
$Na_2CO_3$	858	$Na_2CO_3$	858
$K_2CO_3$	901	$K_2CO_3$	898
0,60 $K_2CO_3$ + 0,40 $Li_2CO_3$	495	0,57 $K_2CO_3$ + 0,43 $Li_2CO_3$	498
0,38 $K_2CO_3$ + 0,62 $Li_2CO_3$	485	0,38 $K_2CO_3$ + 0,62 $Li_2CO_3$	488
0,58 $Na_2CO_3$ + 0,42 $K_2CO_3$	709	0,56 $Na_2CO_3$ + 0,44 $K_2CO_3$	710
0,48 $Na_2CO_3$ + 0,52 $Li_2CO_3$	502	0,47 $Na_2CO_3$ + 0,53 $Li_2CO_3$	500
0,315 $Na_2CO_3$ + 0,435 $Li_2CO_3$ + 0,25 $K_2CO_3$	398	0,315 $Na_2CO_3$ + 0,435 $Li_2CO_3$ + 0,25 $K_2CO_3$	397

En la *Tabla 8* se puede ver que existen algunas diferencias entre los datos recopilados por Janz en 1969 y los datos más actuales de la base de datos FactSage®. Estas diferencias se presentan tanto en los valores de las temperaturas de fusión como en las composiciones eutécticas. En ningún caso son diferencias extremadamente grandes, pero se consideran más fiables los datos recogidos en FactSage® ya que éstos, están basados en un mayor número de investigaciones y la determinación de ambos parámetros (temperatura y composición) ha sido llevada a cabo con métodos más avanzados tecnológicamente, y, por tanto, más precisos.

Aunque el carbonato de litio es considerablemente más caro que el de potasio y sodio [184, 225], la mezcla 0,38  $K_2CO_3$  – 0,62  $Li_2CO_3$  ha sido la utilizada históricamente en las pilas de combustible de carbonatos fundidos. Por tanto, a la que se ha dedicado más investigación, especialmente, como veremos posteriormente, desde el punto de vista de la búsqueda de materiales compatibles que presenten los menores ratios de corrosión posibles [130, 131, 144, 146-148, 153, 154, 226-232].

Sin embargo, a la hora de considerar los carbonatos fundidos como un fluido adecuado para su aplicación en la tecnología termosolar, se busca minimizar la temperatura de fusión de la mezcla y ésta se obtiene para la composición ternaria de los tres carbonatos alcalinos: 0,435  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 0,315  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 0,25  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en fracción molar o 0,32  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 0,33  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 0,35  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en fracción másica.

El diagrama ternario de los tres compuestos, obtenido nuevamente de la base de datos del software termodinámico FactSage®, se puede ver en la *Figura 60*.

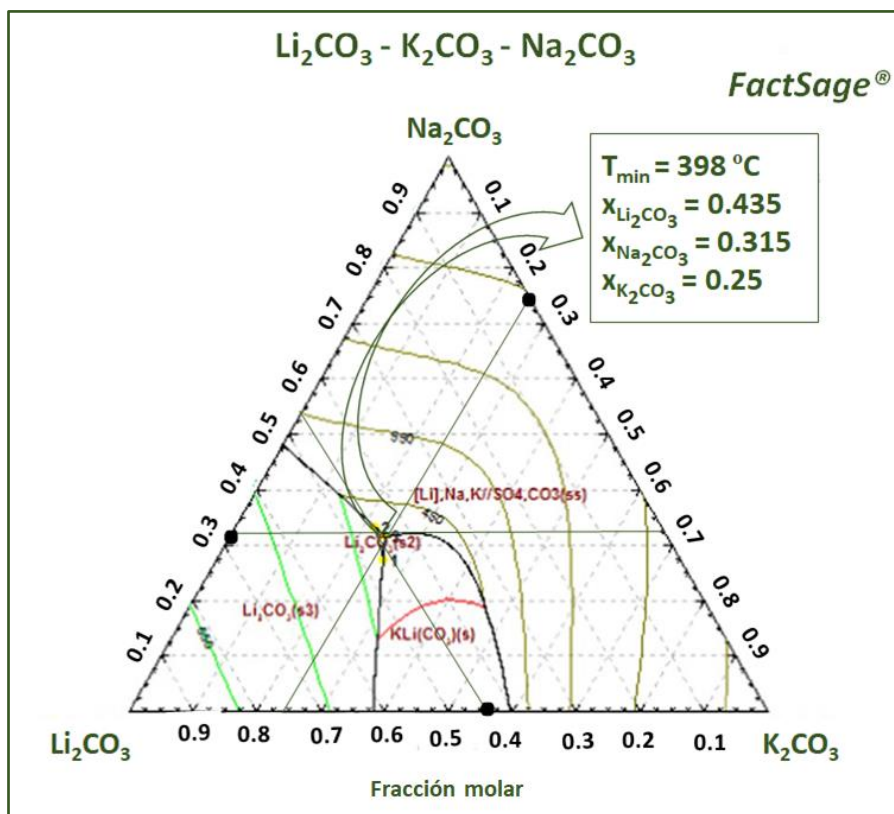


Figura 60. Diagrama de fases ternario de la mezcla de carbonatos alcalinos:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  –  $\text{K}_2\text{CO}_3$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y punto eutéctico

Fuente: [233]

Los ejes del diagrama de fases ternario de la *Figura 60* están expresados en fracción molar. Sin embargo, a lo largo de esta investigación, la composición de las mezclas estudiadas se va indicar en masa. En la *Tabla 9* se indica la equivalencia de la composición molar y másica de la mezcla eutéctica.



Tabla 9. Composición del eutéctico ternario de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en base molar y másica.

	Molar	Másica
<b>Fracción</b>	0,435 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – 0,315 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – 0,25 $\text{K}_2\text{CO}_3$	0,32 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – 0,33 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – 0,35 $\text{K}_2\text{CO}_3$
<b>Porcentaje</b>	43,5 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – 31,5 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – 25 $\text{K}_2\text{CO}_3$	33 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – 33 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – 35 $\text{K}_2\text{CO}_3$

Como ya se ha comentado, durante los años 80 ya se consideraron los carbonatos alcalinos como posibles sistemas para el almacenamiento de calor. Petri et al. [190] estudiaron de manera concreta la aplicación de la mezcla ternaria eutéctica para almacenar energía solar e incluso desarrollaron un prototipo a pequeña escala para probar estas mezclas. Reportan valores de temperatura de fusión y congelación de 397 °C y 387 °C respectivamente, mostrando que existe una diferencia en cuanto al proceso que ocurre en la sal durante el calentamiento y el enfriamiento.

Wu et. al en 2011 mide mediante DSC la temperatura de fusión y de congelación de 36 mezclas ternarias de los tres carbonatos alcalinos de interés [225]. Entre ellos, no estudia concretamente la composición del eutéctico. La mezcla más similar se corresponde con la composición 30%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 40%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 30%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para la que obtiene unos valores de fusión de 416,5 °C y de congelación de 393,9 °C. Según sus estudios las combinaciones con menor temperatura de fusión y congelación se corresponden con 30%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 50%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 40%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 20%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 40%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En ningún caso obtienen temperaturas de fusión por debajo de 413 °C ni de congelación inferiores a 392,1 °C. En el estudio no indica las condiciones a las que se ha llevado a cabo el ensayo, ni si se ha sometido a las muestras a algún tipo de pretratamiento. La publicación no muestra ninguna curva calorimétrica.

Olivares et al. estudiaron el punto de fusión del eutéctico de carbonatos bajo diferentes atmósferas: argón, aire y  $\text{CO}_2$ . Utilizaron la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y encontraron que la temperatura de fusión era de 401 °C en el caso de la atmósfera de  $\text{CO}_2$  frente a los 405 °C observados en argón y aire [99].

Vignarooban et al. en 2015 hacen una revisión de las propiedades físicas y térmicas de distintos fluidos considerados como fluidos caloportadores. Respecto a la temperatura de fusión del eutéctico ternario de carbonatos (no hacen referencia a la congelación), reportan un valor de alrededor de 400 °C. No indican fuentes, ni técnica de medida [234].

An et. al en 2016, ponen de manifiesto la escasez de estudios relativos a las propiedades físicas y térmicas del eutéctico de carbonatos, por ello llevan a cabo un estudio completo de todas las propiedades relevantes de la mezcla eutéctica para su aplicación en la tecnología termosolar

[235]. Estudian tanto la fusión como la congelación de la mezcla utilizando para ello un equipo de análisis térmico simultáneo, que realiza a la vez una calorimetría de barrido diferencial y una termogravimetría. Como temperatura de fusión obtienen 396,8 °C y para la congelación 398,7 °C, por lo que no se observa ningún efecto llamativo debido a la diferencia de proceso que supone la fusión y la congelación.

### **3.3.2. Estabilidad térmica**

Wu et al. determinan la temperatura máxima de estabilidad de una serie de mezclas de los tres carbonatos alcalinos mediante un ensayo termogravimétrico en termobalanza. Definen la temperatura de degradación como el corte entre la tangente de la curva del peso en la zona de estabilidad (una horizontal al eje de abscisas) y la tangente a la zona de caída de masa. Para todas las composiciones, obtienen temperaturas de degradación entre 800 y 850 °C. Concretamente, para la mezcla de composición 30%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 40%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 30%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que hemos tomado como más similar al eutéctico indica una temperatura de degradación de 850 °C. No proporcionan ningún tipo de información respecto de las condiciones de ensayo, como podría ser el gas de purga o la velocidad de calentamiento, ni si se ha llevado a cabo algún pretratamiento de las muestras. En el estudio no se muestran las curvas termogravimétricas [225].

Vignarooban et al. en 2015 hacen una revisión de las propiedades físicas y térmicas de distintos fluidos considerados como fluidos caloportadores. Respecto a la temperatura de degradación del eutéctico ternario de carbonatos, reportan un rango entre 800 °C y 850 °C. No indican fuentes ni técnica de medida [234].

Olivares et al. estudiaron la estabilidad del eutéctico de carbonatos bajo diferentes atmósferas: argón, aire y  $\text{CO}_2$  [99]. Para ello, llevaron a cabo un ensayo termogravimétrico, monitorizando el peso de los carbonatos con la temperatura y determinando la velocidad de degradación (mg/min). También monitorizaron la emisión de  $\text{CO}_2$  con la temperatura. Encontraron que esta mezcla de carbonatos fundidos se comporta mejor en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , ya que no se producía prácticamente degradación hasta los 1000 °C. Cuando la mezcla estaba expuesta a una atmósfera de argón y aire, la temperatura de degradación que registraron fue de 700 °C y 670 °C respectivamente. Los autores definieron como temperatura de degradación aquella para la que la velocidad de degradación de los carbonatos supera los 0,01 mg/min. Por otro lado, Fereres et al. [236] miden también la degradación del eutéctico en aire, en condiciones similares a las utilizadas por Olivares et al., y obtienen que la muestra de carbonatos es estable hasta los 590 °C, aunque

muestra una desviación estándar de  $\pm 51$  °C. El criterio de esta investigadora es definir la temperatura de degradación como aquella a la que se ha perdido un 1% de la masa de la muestra, lo que se traduce en una degradación de 0,06 mg por lo que su criterio es menos restrictivo que el considerado por Olivares. Teniendo en cuenta la desviación en las medidas de diferentes muestras que reporta, los resultados no se encuentran tan alejados de los de Olivares et al.

Zhang et al. definen como temperatura de degradación aquella a la que la muestra ha perdido un 3% de su masa. Realizan un ensayo termogravimétrico del eutéctico de carbonatos en una atmósfera de  $N_2$  y determinan una temperatura de degradación de 728 °C [96].

An et al. utilizan un equipo de análisis térmico simultáneo que permite realizar una calorimetría de barrido diferencial a la vez que una termogravimetría. El ensayo lo realizan hasta 1200 °C y en una atmósfera de argón. Detectan el pico de descomposición o evaporación del eutéctico ternario de carbonatos a 944,3 °C. Sin embargo, registran pérdida de masa desde los 658 °C, aunque la velocidad de descomposición es muy baja hasta que se alcanzan los 794 °C. En ese momento se empieza a acelerar hasta alcanzar el máximo a los 944,3 °C indicados antes. Concluyen que la mezcla es estable por debajo de 800 °C, pero no cuantifican el criterio para definir la temperatura de degradación de manera concreta [96].

Como se puede ver en la información recogida en este apartado, resulta muy difícil comparar resultados de degradación ya que los parámetros relativos a la atmósfera y los criterios para definir la temperatura de degradación muestran grandes variaciones de unos autores a otros.

### 3.3.3. Densidad

Janz et al., en 1979, en la recopilación de propiedades físico-químicas para distintas sales, proponen una expresión lineal y decreciente con la temperatura para la densidad del ETCA [186]. La densidad en este caso fue medida en el rango aproximado de 400 °C a 800 °C utilizando para ello el método de Archimede y la expresión que obtuvieron se indica en la *Ecuación 60*.

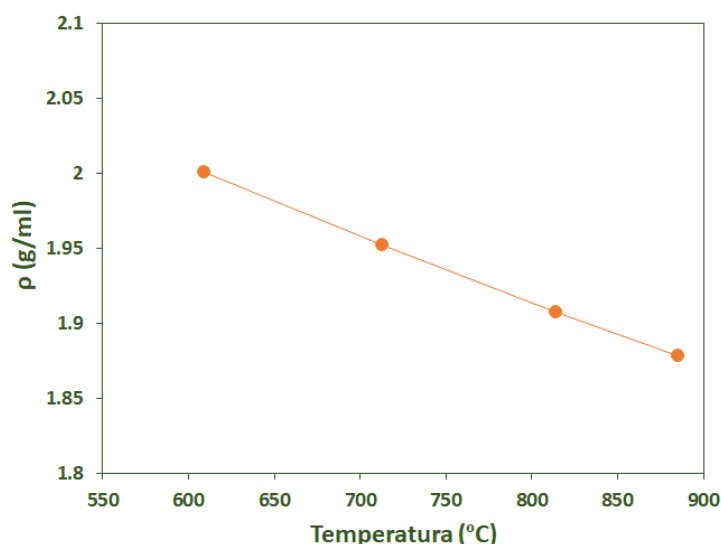
$$\rho \left( \frac{g}{cm^3} \right) = 2,5128 - 0,544 \cdot 10^{-3} \cdot T(K) \quad \text{Ecuación 60}$$

Kojima et al. estudian la combinación eutéctica ternaria, así como otras combinaciones ternarias de los tres carbonatos alcalinos [237]. En este caso el estudio está enfocado a la aplicación de las mezclas en las células de combustible y utilizan la técnica de la presión máxima de burbuja para determinar la densidad. Estudian de manera conjunta la densidad y la tensión superficial en el

rango de temperaturas de 500 °C – 890 °C. Los resultados que obtienen de la densidad lo ajustan a una ecuación lineal y obtienen la *Ecuación 61*:

$$\rho \left( \frac{kg}{m^3} \right) = 2389 - 0,4447 \cdot T(K) \quad \text{Ecuación 61}$$

En 2003, Liu y Lange, dentro de un estudio del efecto de adicionar CaCO<sub>3</sub> al eutéctico de carbonatos, determinan la densidad del eutéctico base mediante el método de Archimede a varias temperaturas [238]. El rango de temperaturas estudiado por estos autores es de 600 °C – 880 °C. No indican una expresión para la densidad, pero los resultados que reportan con la temperatura muestran claramente un comportamiento lineal como se puede apreciar en la *Figura 61*.



*Figura 61. Resultados de Liu y Lange de la densidad del eutéctico de carbonatos con la temperatura. Fuente: [238].*

En 2015, An et al. determinan la densidad del ternario de carbonatos a diferentes temperaturas utilizando el método de Archimede. En base a los resultados que obtienen, proponen una expresión lineal con la temperatura que tiene la expresión de la *Ecuación 62* [235].

$$\rho \left( \frac{g}{cm^3} \right) = 2,27 - 4,34 \cdot 10^{-4} \cdot T(^{\circ}C) \quad \text{Ecuación 62}$$

La bibliografía relativa a la densidad del eutéctico ternario de carbonatos, si bien se puede decir que es escasa, muestra una gran concordancia entre unos autores y otros. Todos muestran una relación lineal y descendente de la propiedad con la temperatura. Los valores que obtienen en el

rango de temperaturas de 400 °C – 900 °C, se encuentran de manera general alrededor de los 2 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.3.4. Calor específico

Janz et al. determinaron el calor específico de la mezcla eutéctica en el rango de 400 °C – 600 °C [186]. La evolución de esta propiedad con la temperatura muestra una tendencia lineal y ascendente. La ecuación obtenida tras el ajuste de los datos a una recta es la siguiente:

$$C_p \left( \frac{\text{Cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) = 28,41 + 16,56 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad [T = 400 - 600 \text{ °C}]$$

Wu et al. determinan expresiones para el calor específico de varias combinaciones ternarias de los carbonatos de potasio, litio y sodio [225]. Para determinarlo utilizan el método comparativo, que se basa en determinar la curva DSC de una sustancia de calor específico conocido y la curva DSC de la sustancia de la que se quiere determinar el calor específico. En ambos casos se utiliza un crisol vacío como referencia. Como resultado se obtiene una gráfica similar a la mostrada en la *Figura 62*, donde a representa la curva calorimétrica del crisol vacío de referencia, b la curva calorimétrica de la sustancia de referencia y c la curva calorimétrica de la sustancia de estudio.

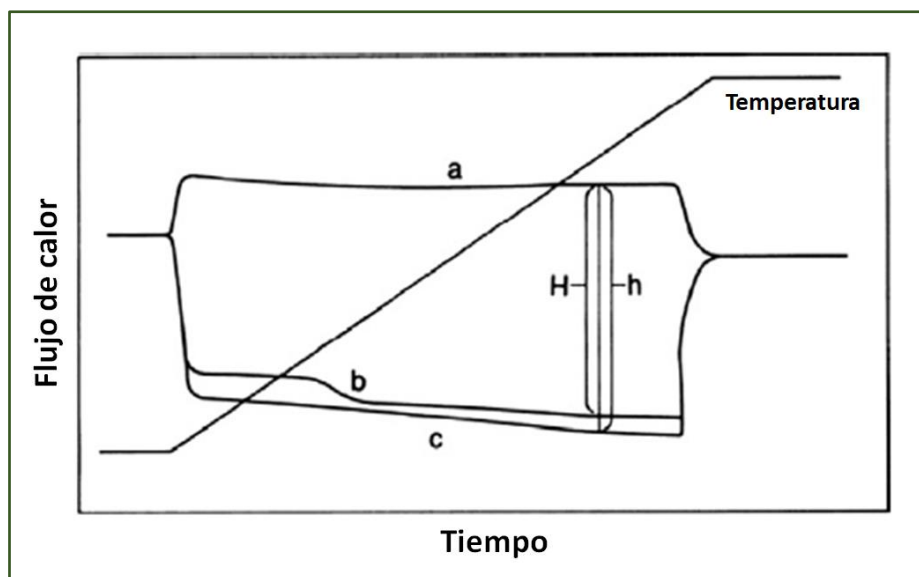


Figura 62. Curvas DSC para la determinación del calor específico mediante el método comparativo. Fuente: [225]

Una vez se han determinado las curvas DSC de la sustancia de referencia y de la muestra, el calor específico para cada temperatura se puede determinar mediante la *Ecuación 63*:

$$Cp_m = \frac{H \cdot m_{ref}}{h \cdot m_m} \cdot Cp_{ref} \quad \text{Ecuación 63}$$

Donde  $Cp_m$  es el calor específico de la muestra,  $H$  es la diferencia de flujo de calor entre la referencia y el crisol vacío,  $m_{ref}$  es la masa de la sustancia de referencia,  $h$  es la diferencia de flujo de calor entre la muestra y el crisol vacío,  $m_{ref}$  es la masa de la sustancia de referencia y  $Cp_{ref}$  es el calor específico de la referencia, todo ello a una temperatura determinada.

En su estudio no incluyen la composición del ETCA (32%  $Li_2CO_3$  – 33%  $Na_2CO_3$  – 35%  $K_2CO_3$ ) pero la composición más similar que estudian se corresponde con 30%  $Li_2CO_3$  – 30%  $Na_2CO_3$  – 40%  $K_2CO_3$ . Tampoco encuentran que el calor específico siga siempre la misma tendencia con la temperatura, si no que, en algunas mezclas la tendencia es creciente mientras que, en otras, sus experimentos muestran que el calor específico disminuye a medida que aumenta la temperatura.

Para la mezcla 30%  $Li_2CO_3$  – 30%  $Na_2CO_3$  – 40%  $K_2CO_3$ , que es la más similar a la estudiada en esta tesis, los investigadores proponen una relación lineal y creciente de esta propiedad con la temperatura y plantean una expresión válida en el rango de 500 °C a 550 °C (*Ecuación 64*).

$$C_p (J/g \cdot ^\circ C) = 1.983 + 0.422857 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad \text{Ecuación 64}$$

Los valores que obtiene son superiores a 2 J/g·°C en todo el rango de temperaturas estudiado [225]. No se han encontrado otros estudios que coincidan en valores tan elevados del calor específico de los carbonatos. Esto acompañado, de los distintos comportamientos del calor específico con la temperatura hace que los resultados obtenidos por estos autores se consideren con más cautela mientras no haya más estudios de otros autores que los corroboren.

Vignarooban et al. en 2015 hacen una revisión de las propiedades físicas y térmicas de distintos fluidos considerados como fluidos caloportadores. Reportan un valor de calor específico para el ternario de carbonatos de entre 1,4 y 1,5 J/g·°C. Sin embargo no indican la fuente ni hacen referencia a qué temperatura se ha medido, o si se trata de un valor medio [234].

Fereres et al. miden el calor específico para la mezcla eutéctica a 447 °C, obteniendo un valor de 1,6 J/g·°C [236]. El método de medida utilizado por estos investigadores es la calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC). Los laboratorios NREL, dentro el programa GEN3 reportan un valor medio del calor específico de 1,63 J/g·°C [21]. No indican en qué rango de temperaturas es válido. Recientemente, Turchi et al. [106] hacen una revisión de fluidos aptos para ser utilizados en

el rango de 600 a 650 °C en la tecnología de torre central, y reportan un valor de calor específico del eutéctico ternario de 1,79 J/g·°C a 600 °C. Igual que ocurre en muchas revisiones publicadas no se indica la referencia bibliográfica de este dato, por lo que no es posible saber que método ha sido utilizado para determinarlo y tampoco las condiciones a las que se ha llevado el ensayo.

An et. al utilizan el método de calorimetría diferencial de barrido comparativo explicado anteriormente, y utilizada por Wu et al. [225]. Reportan un valor de 1,61 J/g·°C que se mantiene prácticamente constante con la temperatura en el rango estudiado (de 450 a 600 °C) [235].

Zhang et al. [96, 239] miden el calor específico de la mezcla ternaria de carbonatos también con el método comparativo con el zafiro y en el rango de temperaturas de 450 a 600 °C. El mejor ajuste de los resultados lo obtienen para una expresión polinómica de segundo grado que se muestra en la *Ecuación 65*. Sin embargo, la variación con la temperatura es tan pequeña que indica que se puede tomar un valor medio de 1,457 J/g·°C para todo el rango. Según sus resultados se produce una ligera disminución en el valor de esta propiedad con la temperatura.

$$C_p(\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}) = 0.321 + 0.0057 \cdot T - 6.7559 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad \text{Ecuación 65}$$

Respecto a la bibliografía encontrada relativa al calor específico del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos observamos que es bastante escasa. Además de esto, llama la atención la poca uniformidad de los resultados obtenidos por los distintos autores. Para un mismo rango de temperaturas reportan valores desde 1,46 J/g·°C hasta por encima de 2 J/g·°C. Las discrepancias son igual de acusadas cuando nos fijamos en la evolución de esta propiedad con la temperatura, ya que algunos autores reportan que el calor específico aumenta con la temperatura mientras que otros obtienen resultados que muestran el comportamiento contrario.

### 3.3.5. Viscosidad

El primer estudio de la viscosidad del eutéctico ternario de carbonatos lo llevó a cabo Janz en los años 80. En él reporta valores de viscosidad de los tres carbonatos puros y del eutéctico [107]. Los valores de viscosidad del eutéctico obtenidos por Janz en el rango de 480 °C a 540 °C varían entre 5 mPa·s y 3 mPa·s. Su evolución con la temperatura se ajustaba a una ecuación tipo Arrhenius (Ver *Ecuación 66*).

$$\mu (\text{mPa} \cdot \text{s}) = 4,64 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{10,661}{R \cdot T (K)}\right) \quad \text{Ecuación 66}$$

Posteriormente, Ejima et al. en conjunto con Janz, repitieron este mismo estudio obteniendo valores completamente diferentes, entre 10 mPa·s y 20 mPa·s, en el mismo rango de temperaturas. Encontraron la fuente de error experimental durante los primeros ensayos dando por buenos los obtenidos en este segundo estudio [191]. En ambos casos, el método utilizado fue el oscilatorio, pero además Ejima et al. corroboraron los resultados utilizando también el método de capilaridad. En este caso, los valores de viscosidad también siguen una evolución exponencial con la temperatura como en el caso anterior. La *Ecuación 67* es la expresión que determinaron estos autores:

$$\mu \text{ (mPa} \cdot \text{s)} = 0,1012 \cdot \exp(33400 / R \cdot T \text{ (K)}) \quad \text{Ecuación 67}$$

Kim et al. [95] fueron los primeros en medir la viscosidad del eutéctico de carbonatos hacerlo con el método oscilatorio, concretamente con un reómetro de cilindros concéntricos. Para la mezcla ternaria 32% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 35% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 33% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> obtuvieron un valor de 50,1 mPa·s justo tras la fusión, 7,9 mPa·s a 650 °C y 3,98 mPa·s para 900 °C. La evolución de la viscosidad con la temperatura reproducía una ecuación tipo Arrhenius como se puede ver en la *Figura 63*. Sus resultados eran coherentes con los presentados por Ejima et al., los cuales se consideran los más fiables a día de hoy, ya que fueron obtenidos y corroborados mediante dos métodos de medida diferentes: oscilatorio y de capilaridad [95, 101]. Esto da validez al método rotatorio como técnica para medir la viscosidad de los carbonatos fundidos.

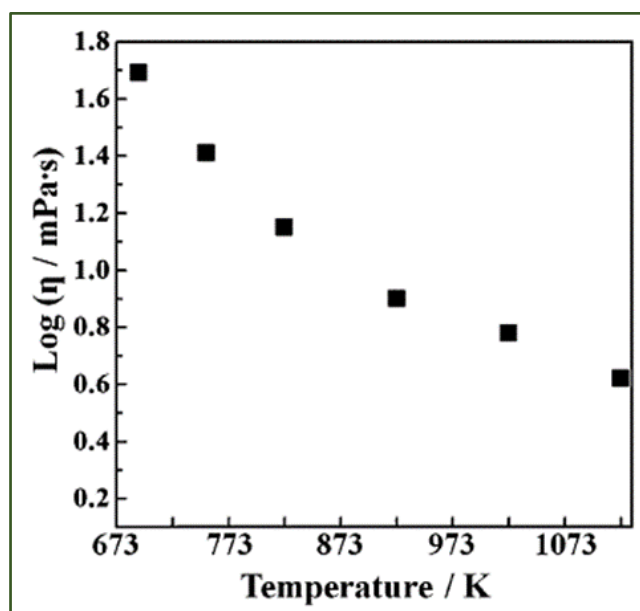


Figura 63. Dependencia de la viscosidad del eutéctico 32% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 35% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 33% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con la temperatura según los resultados de Kim et al. Fuente: [95]

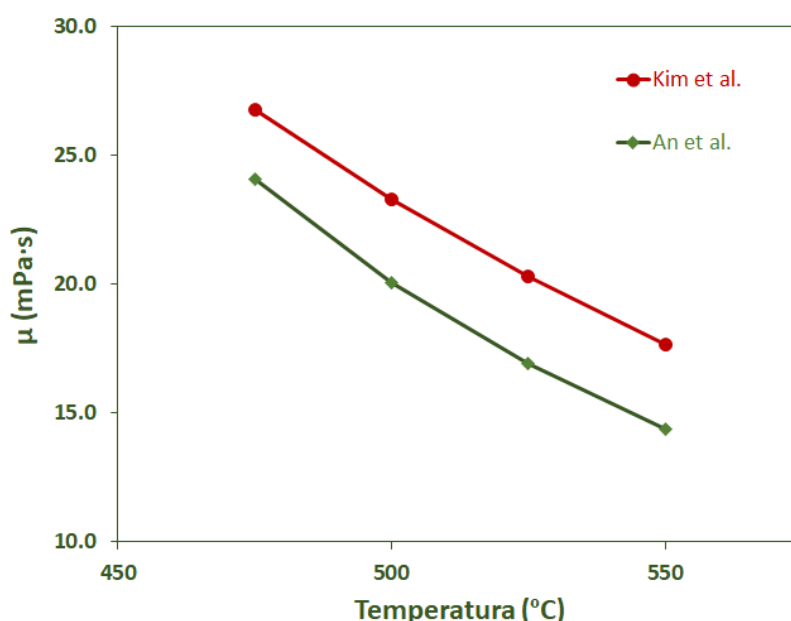


An et al. estudian la viscosidad del eutéctico ternario utilizando el mismo método que Kim et al., es decir, el método rotatorio de cilindros concéntricos [235]. La miden en el rango de temperaturas de 480 °C – 650 °C y obtienen una expresión recogida por la *Ecuación 68*:

$$\mu \text{ (mPa} \cdot \text{s)} = 0,0852 \cdot \exp\left(\frac{35100}{R \cdot T \text{ (K)}}\right) \quad \text{Ecuación 68}$$

Donde  $R = 8,3143 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

An et al. obtienen valores de viscosidad ligeramente menores que los obtenidos por Kim et al. como se puede ver en la *Figura 64*.



*Figura 64. Valores de viscosidad del eutéctico 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  + 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  + 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con la temperatura obtenidos por Kim et al. y An et al. Fuente: [95, 235]*

Aunque los valores de viscosidad para cada temperatura varían de media 2 o 3 puntos, la evolución con la temperatura es exactamente la misma.

Fereres et al. reportan unos valores de viscosidad de 40 mPa·s a 400 °C y de 6,2 mPa·s a 700 °C [236]. En realidad no llevan a cabo experimentación relativa a esta propiedad y los resultados los obtienen extrapolando la expresión determinada por Ejima et al [191]. Vignarooban et al. en 2015 hacen una revisión de las propiedades físicas y térmicas de distintos fluidos considerados como fluidos caloportadores. Reportan un valor de viscosidad para el ternario de carbonatos de 4,3 mPa·s a 800 °C [234].

### ***3.3.6. Aditivos para mejorar las propiedades físicas y térmicas de las sales fundidas***

Prácticamente desde que se empezó a considerar los carbonatos fundidos como posibles fluidos de almacenamiento térmico, se ha intentado encontrar aditivos que permitieran modificar sus propiedades físicas y térmicas, optimizándolas. Ya en los años 80 encontramos estudios de adiciones de otros carbonatos a la mezcla ternaria eutéctica (32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Concretamente, Petri et al. [190] reportan bajadas en la temperatura de fusión de entre 27 y 42 °C al adicionar 5% de  $\text{CaCO}_3$ , o de  $\text{BaCO}_3$ , o de  $\text{MgCO}_3$  o de  $\text{SrCO}_3$ . Estos resultados se ven confirmados por Kojima et al. [240], que estudian el efecto de adicionar estos compuestos ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$ ) a mezclas binarias de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Su estudio está enfocado a la aplicación de las mezclas aditivadas a las células de combustible de carbonatos fundidos. Buscan mejorar las propiedades de electrolito con la finalidad de evitar la disolución del cátodo en él y disminuir su efecto corrosivo, pero también observan que las adiciones disminuyen el punto de fusión de las mezclas.

Sang et al. llevan a cabo varios estudios para disminuir el punto de fusión de las mezclas ternarias de carbonatos alcalinos. En ellos seleccionan diversos aditivos y analizan el efecto de los mismos en las temperaturas de fusión y congelación [241]. En aquellas mezclas en las que observan una clara reducción con respecto a la mezcla de carbonatos base determinan también la temperatura de degradación. Inicialmente estudian adiciones del 10% de varios compuestos de calcio ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ca(OH)}_2$ ) e hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ ). Como mezcla de carbonatos no utilizan el eutéctico ternario si no una composición másica de 40%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 40%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para la que reportan una temperatura de fusión de 415,7 °C. Según los resultados que obtienen, todas las adiciones excepto el  $\text{CaCO}_3$ , reducen la temperatura de fusión y la de congelación de la mezcla, pero no tienen prácticamente impacto en la estabilidad de la misma. Los resultados reportados para el  $\text{CaCO}_3$  chocan con las conclusiones de Petri y Kojima [190, 240] que sí indican reducciones en la fusión de las mezclas de carbonatos al añadir este compuesto. La principal diferencia entre las investigaciones de estos dos autores y las de Sang y sus colaboradores estriba en que los primeros hacen adiciones del 5% mientras que los segundos estudian el efecto de añadir un 10%. Estos resultados son una clara muestra de la importancia de estudiar los aditivos haciendo un amplio barrido de porcentajes. Liu y Lange profundizaron en el efecto del  $\text{CaCO}_3$  en propiedades físicas como la densidad, encontrando que tenía un impacto bastante acusado en la misma. Adiciones del 15% molar de este compuesto sobre la mezcla eutéctica aumentaba la densidad alrededor de un 4%

con respecto a la del eutéctico [238]. Como ya se ha comentado, cuanto mayor es la densidad de un fluido menor será el volumen necesario de los tanques y de la instalación para conseguir una misma capacidad de almacenamiento. Esta afirmación, por supuesto, sólo es válida cuando las propiedades térmicas son similares y teniendo en cuenta que la densidad tiene valores óptimos limitados principalmente, por los equipos de impulsión.

El resultado más relevante obtenido por Sang et al. es el obtenido con el hidróxido de potasio (KOH), que según sus resultados reduce casi 90 °C la fusión de los carbonatos. Sin embargo, las gráficas de flujo de calor que muestran en este caso, parecen presentar irregularidades, así como la existencia de procesos exotérmicos durante el calentamiento a los que no hacen referencia. No se han encontrado publicaciones posteriores de estos autores profundizando en el estudio de estas mezclas. Otras adiciones estudiadas por estos mismos investigadores son las de nitrato e hidróxido de sodio ( $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaOH}$ ) sobre diferentes mezclas de los carbonatos alcalinos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , sin que esté incluida la combinación eutéctica [242]. En todos los casos realizan adiciones del 10% del aditivo. Estudian las temperaturas de fusión y congelación de todas las mezclas. Aquellas mezclas que muestran un mejor comportamiento respecto a la fusión son estudiadas en mayor profundidad y determinan temperatura máxima de estabilidad y el calor específico. Todas ellas corresponden con la adición del 10% de  $\text{NaOH}$ .

Los resultados muestran algunas mezclas, tanto con el aditivo  $\text{NaNO}_3$  como con el  $\text{NaOH}$ , con puntos de fusión por debajo de los 400 °C. De manera general, indican que la adición de nitrato sódico consigue reducir de media 7 °C la fusión de los carbonatos mientras que el hidróxido de sodio la reduce de media 79 °C. Las curvas DSC de las mezclas con  $\text{NaOH}$  muestran un pico alrededor de los 320 °C, que es muy cercano al punto de fusión de la  $\text{NaOH}$  pura (318 °C). No es posible ver el comportamiento calorimétrico a mayores temperaturas ya que las curvas presentadas por los autores no van más allá de 360 °C. Los resultados mostrados por estos autores indican que sería necesario llevar a cabo un estudio visual de la fusión a fin de confirmar que a las temperaturas indicadas la mezcla se encuentra realmente en estado líquido.

Olivares et al. [99] llevan a cabo un estudio similar al anterior, pero en este caso sí toman como base el eutéctico ternario de carbonatos. En primer lugar, determinaron mediante un software de predicción termodinámico, CSIRO, que diversas adiciones de los compuestos  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaOH}$  al eutéctico reducían su punto de fusión. Llevaron a cabo ensayos DSC de la mezcla ternaria de carbonatos con adiciones del 10% de estos compuestos y en todos los casos observaron la aparición de un pico en la curva DSC antes de los 400 °C, valor típico del eutéctico de carbonatos. La influencia

del KCl en el punto de fusión era bastante reducida e iba acompañada de una reducción en la estabilidad de la sal, por lo que, de manera global, la descartan como un aditivo que aporte mejoras al fluido. Los mejores resultados fueron obtenidos para la adición de NaOH, que alcanzaba una reducción del punto de fusión de 401 a 326 °C, sin observarse un gran impacto en la degradación hasta temperaturas de 780 °C. Sin embargo, las curvas DSC correspondientes muestran muchas irregularidades y sería recomendable llevar a cabo un estudio visual de la fusión para confirmar los resultados. La adición es prometedora, pero requiere estudios más profundos y especialmente tener en cuenta su impacto en la corrosión de los materiales contenedores.

Zhang et al. estudian dos líneas de aditivos al eutéctico de carbonatos fundidos. En primer lugar, analizan el efecto de añadir nanopartículas de alúmina. Barren un rango de adiciones entre el 0,2% y el 2% y tamaños de partículas de 20, 50 y 80 nm. En todos los casos obtienen mejoras en el calor específico y en la conductividad térmica con respecto al ternario eutéctico base. No observan ningún efecto en la fusión/congelación ni variación en estas propiedades tras varios ciclos térmicos [239]. En una segunda línea de investigación estudian el efecto de adiciones de LiF en el rango de 5% al 40%. El estudio se centra en determinar la fusión, degradación, calor específico, conductividad calorífica y densidad comparándolas con el ternario eutéctico sin adiciones [96]. Sus resultados muestran que las mayores mejoras globales se obtienen para una adición del 15% de LiF. Esta adición disminuye el punto de fusión hasta 368 °C, y aumenta la estabilidad hasta 753 °C con respecto a los 728 °C que reportan como temperatura de degradación de la mezcla eutéctica. Por otro lado, aumenta el calor específico y la conductividad térmica con respecto a la sal base.

Los resultados obtenidos por estos autores son prometedores y las investigaciones deberían continuarse incluyendo el efecto de los fluoruros en el comportamiento corrosivo de estas sales.

### 3.4. Materiales de construcción para plantas termosolares de nueva generación

Como se ha expuesto en la *sección 3.2 Análisis de antecedentes de los carbonatos fundidos*, los estudios relativos a la corrosión en carbonatos fundidos, y por tanto a los materiales utilizados en contacto con estos fluidos, se corresponde casi por completo a su aplicación en pilas de combustible de carbonatos fundidos. En esos casos las condiciones de ensayo son 650 °C, atmósfera de oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno y la mezcla de carbonatos principalmente el eutéctico binario 52%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Los materiales más estudiados en esas condiciones y que han sido incorporados a nivel industrial, han sido dos aceros inoxidable austeníticos, el 316 y el 310. Si bien estos estudios proporcionan información relevante respecto a los procesos corrosivos, es importante tener en

cuenta que las condiciones de operación de los carbonatos fundidos en la tecnología CSP serían muy distintas. La atmósfera preferida será aire, las temperaturas de trabajo deben ser de al menos 700 °C y la mezcla de carbonatos utilizada será el eutéctico ternario 33% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 32% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 35% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Teniendo esto en cuenta, se ha revisado la bibliografía relativa a las propiedades y aplicaciones históricas de diversas aleaciones comerciales. A continuación, se muestran aquellas que se han considerado como posibles candidatas para su aplicación en una tecnología termosolar de nueva generación en la que se utilice la mezcla 33% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 32% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 35% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como fluido caloportador y de almacenamiento.

### 3.4.1. Acero HR3C

La aleación HR3C es un acero inoxidable austenítico desarrollado por la empresa *Nippon Steel & Sumitomo Metal* para su aplicación en plantas térmicas convencionales [243]. Este acero fue desarrollado tomando como base la aleación 310, de la que se hablará posteriormente. La mejora realizada se basó en la adición de niobio y nitrógeno con el objetivo de reforzar la formación de carburos/nitruros. Esto supone un aumento de la resistencia a la fluencia en caliente de la aleación [244]. Por ello, su aplicación más común es en la zona de los sobrecalentadores y recalentadores en plantas térmicas ultrasupercríticas (USC) [245, 246]. En estas plantas, las condiciones en el sobrecalentador suelen alcanzar los 600 °C y presiones de hasta 280 bares. En el recalentador, que alimenta las turbinas de media y baja, se alcanzan presiones inferiores pero las temperaturas suelen ser más elevadas, en torno a los 620 °C [247].

En el caso de nuestra investigación, buscamos materiales que resistan la corrosión debida a los carbonatos fundidos unida a temperaturas por encima de los 650 °C. Como ya se ha comentado, los aceros austeníticos sufren el fenómeno de sensibilización en el rango de temperaturas 450 °C y los 800 °C por lo que nuestras condiciones se encuentran dentro de ese intervalo y es por tanto un factor crítico a la hora de seleccionar los materiales [116].

El acero HR3C tiene como característica principal la adición de niobio y nitrógeno como aleantes. El niobio es un elemento formador de carburos y nitruros por lo que, su adición, tiene el objetivo de evitar la degradación del acero debido a la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano [245]. La acción del niobio se ve reforzada cuando se adiciona también nitrógeno a las aleaciones, ya que da lugar a la formación de nitruros (NbN), carbonitruros (NbNC) y la denominada fase Z, que está formada por nitruros de cromo en combinación con otro elemento como en este caso el niobio (NbCrN). Estos precipitados proporcionan mayor resistencia mecánica al

acero, reducen la corrosión intergranular y evitan en cierta medida la posibilidad de disolución del cromo, ya que contienen su difusión [246, 248].

Las características descritas del acero HR3C lo muestran como un candidato de interés para ser estudiado en el área de la CSP. Sin embargo, no se ha encontrado ninguna referencia de aplicación de este material en la tecnología termosolar, ni tampoco en ninguna aplicación industrial de los carbonatos fundidos. Según la revisión bibliográfica realizada, los únicos estudios llevados a cabo del acero HR3C en contacto con carbonatos fundidos han sido desarrollados en el Grupo de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados de la Universidad Complutense por esta investigadora y otros integrantes del grupo de investigación en el marco de esta tesis doctoral [152, 249].

### **3.4.2. Acero Sanicro 28**

La aleación Sanicro® 28 es un acero inoxidable austenítico comercializado por la empresa *Sandvik*. Se encuentra catalogado como acero dado que el hierro sigue siendo el elemento mayoritario de la aleación, pero tiene un alto contenido en níquel superior (30% peso) incluso al de cromo. El contenido en níquel hace que la aleación muestre una gran resistencia mecánica.

Este material se desarrolló de manera específica para la industria de fabricación de ácido fosfórico [250]. Para ello, se pretendió reforzar el carácter anticorrosivo de la aleación mediante la incorporación de dos aleantes como son el molibdeno y el cobre [121]. Se ha estudiado su comportamiento en numerosos medios ácidos como son el acético, fórmico y nítrico, mostrando una gran resistencia al contacto continuado con todos ellos. Por otro lado, también muestra una buena compatibilidad con el hidróxido sódico y una alta protección a la corrosión bajo tensión en ambientes de hidróxido sódico y cloruros [250]. Posteriormente se comenzó a aplicar en las calderas de gas [250] y en los últimos años ha mostrado especialmente buenos resultados en las calderas de biomasa [251, 252].

No se han encontrado referencias en bibliografía relativas al estudio de esta aleación en sales fundidas con aplicaciones termosolares ni tampoco en aplicaciones con carbonatos fundidos como son las pilas de combustible de carbonatos fundidos. Sin embargo, como se ha comentado, el Sanicro® 28 se utiliza en las calderas de biomasa donde ha mostrado buen comportamiento ante la corrosión en caliente producida por los depósitos de cloruros y sulfatos típicos de esa tecnología [251-253]. A pesar de que el mecanismo de corrosión que se produce con estas sales no es el mismo que el que gobierna la corrosión en los carbonatos fundidos, debido a sus propiedades anticorrosión

se ha considerado de interés incluir este acero en el estudio de materiales compatibles con el ternario de carbonatos alcalinos.

### 3.4.3. Aleación Inconel® 617

El material Inconel® 617 es una aleación base níquel que pertenece a la familia de las superaleaciones níquel-cromo y es comercializada por *Special Metals*. El Inconel® 617 es concretamente una aleación níquel-cromo-cobalto-molibdeno.

El contenido de cobalto y molibdeno tiene por objetivo el endurecimiento de la disolución sólida, consiguiendo una mayor resistencia mecánica a la fluencia. Esta aleación tiene también como aleante aluminio, que junto con el cromo y el molibdeno incrementa la resistencia a la corrosión. Su diseño está fundamentado en proporcionar un buen comportamiento ante ambientes tanto reductores como oxidantes. Su aplicación ha estado prácticamente centrada en distintos elementos de turbinas de gas [254]. En estos equipos generalmente está en contacto con depósitos de sales fundidas, comúnmente cloruros, sulfatos y vanadatos, por lo que se han desarrollado algunos estudios para analizar su comportamiento frente a la corrosión en caliente provocada por este tipo de medios. El-Awadi et al. [255] estudiaron la aleación IN617 cubierta por películas de  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$  a 700 °C, 800 °C y 900 °C y encontraron que la aleación desarrolla inicialmente una capa de óxidos protectora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Estos óxidos son atacados por las sales fundidas que rompen la protección y penetran hacia la aleación provocando corrosión interna por sulfidización y permitiendo la difusión del cromo hacia el exterior. El mecanismo de corrosión en caliente se agrava especialmente en el rango de temperatura entre 750 °C y 900 °C, por lo que la aleación presentaba una menor resistencia al medio a medida que la temperatura de ensayo aumentaba desde 700 °C a 900 °C.

Kruizenga analiza la velocidad de corrosión ( $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ) de la aleación IN617 en una atmósfera de cloro gaseoso e inmerso en un fundido de  $\text{CaCl}_2$ . Los resultados muestran un mejor comportamiento en las sales fundidas que en contacto con el cloro gaseoso, siendo la velocidad de corrosión en el primer caso del orden de  $10 \text{ mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  mientras que en el segundo es un orden de magnitud mayor [124]. Pérez et al. estudiaron también esta aleación en cloruros fundidos ( $\text{KCl} - \text{ZnCl}_2$ ) a 650 °C, simulando condiciones presentes en los procesos de incineración de residuos. Encontraron que inicialmente se forman capas de óxidos protectoras pero rápidamente son atacadas por los cloruros permitiendo que la corrosión penetre en la aleación a través de los límites de grano [256].

En los últimos años, el Inconel® 617 se ha estudiado como opción para las turbinas USC en el rango de temperaturas de 650 °C a 750 °C [257-259]. Sin embargo, los resultados de exposición a vapor a alta temperatura y presión no han sido especialmente prometedores.

No se han encontrado referencias bibliográficas de la utilización de la aleación Inconel® 617 con sales fundidas en la industria termosolar ni tampoco en aplicaciones donde se utilicen carbonatos fundidos. Debido a las altas temperaturas y carácter corrosivo de los carbonatos fundidos se ha considerado de interés incluir las aleaciones base níquel como posibles materiales compatibles. El Inconel® 617, debido a su alto contenido en Cr y los aleantes Mo y Al, está diseñado para tener una buena resistencia a la corrosión. Estas propiedades unidas a que no ha sido estudiado previamente en el eutéctico ternario de carbonatos lo convierten en un material interesante para ser incluido en este estudio de tesis.

#### **3.4.4. Aleación Inconel® 625**

El material Inconel® 625 es una aleación base níquel que pertenece a la familia de las superaleaciones níquel-cromo y es comercializada por *Special Metals*. El Inconel® 625 es concretamente una aleación níquel – cromo – molibdeno - niobio.

La aleación Inconel® 625 es un material cuyo proceso de fabricación es sencillo y presenta una gran resistencia a la corrosión combinada con excelentes propiedades mecánicas. Su rango de temperaturas de trabajo cubre desde condiciones criogénicas hasta temperaturas tan altas como 980 °C [260].

Su resistencia mecánica es debida al efecto de las adiciones de molibdeno y niobio que logran un gran endurecimiento de la matriz níquel-cromo y evitan la necesidad de llevar a cabo tratamientos térmicos para aumentar la dureza. La estructura cristalina de esta aleación es cúbica centrada en las caras y el efecto del niobio y molibdeno se debe a que la matriz se refuerza por la presencia de carburos de estos elementos. Los carburos se encuentran generalmente en la forma MC y M<sub>6</sub>C (M = Ni, Nb o Mo), pero también aparecen carburos ricos en cromo de fórmula M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> cuando se trata el material a bajas temperaturas. El niobio tiene también el efecto de hacer que precipite una fase gamma prima compuesta por níquel y niobio cuando el material está expuesto a temperaturas de alrededor de 650 °C. La fase gamma prima es en una fase muy dúctil que proporciona fuerza a la aleación sin disminuir la resistencia a la fractura [260].



El Inconel® 625 se utiliza en numerosas aplicaciones del campo aeroespacial, motores, turbinas, tubos hidráulicos y de combustibles. Es muy común en ambientes marinos donde es necesaria una alta resistencia a la corrosión por iones cloruros. Se utiliza también en la industria nuclear y en la de incineración de residuos, donde las condiciones de trabajo son extremadamente severas tanto por las temperaturas de operación (650 °C a 760 °C) como por la concentración de agentes corrosivos presentes (sales fundidas, atmósferas oxidantes, etc.) [261].

El Inconel® 625 ha sido estudiado en numerosos ambientes y condiciones, y centrándonos en el área de las sales fundidas encontramos estudios en cloruros fundidos que tienen como objeto reproducir los ambientes corrosivos presentes en la industria de la incineración de residuos. En estas condiciones, el Inconel® 625 no ha mostrado buen comportamiento. Pérez et al. encontraron que tras una etapa inicial en la que se desarrollaban óxidos protectores, rápidamente éstos eran atacados por los cloruros y la corrosión iba avanzando a través de los límites de grano. Tras 100 horas de exposición, los investigadores encontraron que se producía también corrosión localizada. Los ensayos fueron llevados a cabo a 650 °C [256, 261].

McConothly y Kruizenga estudiaron el comportamiento del Inconel® 625 en la Sal Solar a 600 °C y 680 °C. Los resultados mostraron que a 600 °C la aleación desarrolla una capa de óxido de níquel más o menos adherente y presentaba valores de tasa de corrosión de 18 µm/año. Sin embargo, al aumentar la temperatura a 680 °C la corrosión se agravaba de manera muy acusada y los valores de tasa de corrosión aumentaban hasta las 594 µm/año. En ningún caso encontraron signos de corrosión interna [262].

Esta aleación ha sido estudiada en las células de combustible de carbonatos fundidos pero únicamente en contacto con la atmósfera gaseosa y no con la mezcla de carbonatos fundidos [263]. Gómez-Vidal et al. estudiaron el Inconel® 625, entre otros materiales, en una mezcla de carbonatos 46% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 54% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 750 °C con fines termosolares. Encontraron que el comportamiento de esta aleación base níquel era peor que la que mostraban los aceros inoxidable estudiados [264]. Este resultado es bastante llamativo ya que generalmente las aleaciones base níquel suelen mostrar mejor comportamiento en ambientes corrosivos que este tipo de aceros. No se han encontrado otros estudios de este material en condiciones similares por lo que no es posible establecer comparaciones. Por ello, se ha considerado de gran interés ampliar los estudios de esta aleación en contacto con carbonatos fundidos y por tanto incluirla en esta investigación.

### 3.4.5. Acero 316L

La aleación 316L es un acero inoxidable austenítico desarrollado por la empresa *Sandmeyer Steel* que tiene níquel, cromo y molibdeno en su composición. La L indica que es un acero con bajo contenido en carbono (menor del 0,03%) lo cual mejora las propiedades de soldabilidad minimizando la precipitación de carburos en los límites de grano [265].

La aleación original es el acero 316 que se desarrolló para mejorar la resistencia a la corrosión del inoxidable 304, para lo cual se añadió molibdeno a su composición y se aumentó ligeramente el contenido en níquel. Esto mejora la resistencia tanto a la corrosión generalizada como a la corrosión localizada producida por haluros, sulfatos, ácido acético y fosfórico. Este acero, junto con el 304, es uno de los más utilizados a nivel mundial en, prácticamente, todos los ámbitos industriales tales como: petrolífero, marino, alimentario, industria energética, química, médica y farmacéutica, industria papelera, textil y de tratamiento de aguas [265].

Las temperaturas máximas de utilización de esta aleación dependen del medio corrosivo en el que se encuentre. Por ejemplo, en aire se recomienda no superar los 870 °C cuando la operación sufre ciclos de temperatura y, sin embargo, puede trabajar hasta 925 °C cuando se mantiene a esa temperatura durante largos periodos de tiempo [266].

Respecto a su utilización con carbonatos fundidos, existe una cantidad considerable de bibliografía ya que ha sido uno de los materiales más utilizados como elemento separador en las pilas de combustible de carbonatos fundidos [130, 131, 147, 228, 229, 232, 267]. En todos ellos el medio corrosivo es el eutéctico binario 52%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en mol, la atmósfera es una mezcla de alrededor del 15% de  $\text{O}_2$ , 30% de  $\text{CO}_2$  y compensada con  $\text{N}_2$  y la temperatura de ensayo es de 650 °C. Estas son las condiciones más típicas de operación en las celdas de combustible de carbonatos fundidos. Lim et al. introducen algunas variaciones ya que estudian el acero 316L en una mezcla eutéctica 48%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 52%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y con atmósfera 67% de  $\text{CO}_2$  y 33% de  $\text{O}_2$ . Estudian varias temperaturas desde los 520 °C, pero la máxima que sigue siendo de 650 °C. Los resultados obtenidos con la aleación 316L muestran que se produce un cambio de mecanismo alrededor de los 600 °C ya que, la corrosión es más acusada y catastrófica a temperaturas por encima de esta, mientras que a 650 °C los productos de corrosión formados parecen ser más adherentes y protectores [150].

Esta aleación ha comenzado a ser estudiada también en contacto con el eutéctico ternario de carbonatos (32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en masa) ante una posible implantación de éste como fluido caloportador y de almacenamiento. Sarvghad et al. realizan varios estudios del acero

316 en este medio y con una atmósfera de aire, pero únicamente consideran temperaturas de 450 °C [268, 269]. Los resultados que obtienen muestran un buen comportamiento de la aleación, sin embargo esta temperatura no puede ser considerada de interés en la tecnología termosolar que busca alcanzar temperaturas de al menos 700 [21]. Sah et al. también estudian el 316L en el eutéctico ternario, y en este caso alcanzan temperaturas de ensayo de 650 °C. Los ensayos tienen una duración de 24 horas y obtienen una tasa de pérdida de masa de la aleación de 6,3 mg/cm<sup>2</sup> en ese tiempo [270].

La información encontrada en bibliografía muestra que el acero 316L ha tenido un gran interés en el área de los carbonatos fundidos, sin embargo, las condiciones en las que ha sido estudiado no se corresponden con las que se buscan actualmente en la tecnología termosolar. Por ello, se ha considerado de interés incluirlo en este estudio de tesis para determinar su comportamiento a mayores temperaturas y evaluar si sería apto para su utilización en una nueva generación de plantas de torre central que utilicen carbonatos fundidos como fluido caloportador y de almacenamiento.

#### **3.4.6. Acero 310**

La aleación 310 es un acero inoxidable austenítico desarrollado por la empresa *Sandmeyer Steel*. Su composición es similar a la del acero 316L, pero el contenido en níquel y cromo es mayor y aunque también tiene molibdeno en su composición, este aleante se encuentra en menor proporción [271].

Este acero fue desarrollado específicamente para trabajar a altas temperaturas y presenta un buen comportamiento ante la oxidación en operaciones cíclicas hasta 1100 °C. Una de sus principales aplicaciones es en ambientes donde se produce sulfidización, nitruración y carburización moderada. En esos casos la temperatura máxima de operación debe verse reducida con respecto a las atmósferas oxidantes de aire. Se utiliza también en procesos que requieren condiciones criogénicas [271].

Al igual que el 316L, esta aleación ha sido también estudiada en las pilas de combustible de carbonatos fundidos. Los ensayos, igual que en el caso anterior, consistían en la inmersión del acero en el eutéctico 52% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 38% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en mol, bajo una atmósfera de oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno y a una temperatura de 650 °C. Los resultados mostraron que el 310 presentaba un mejor comportamiento frente a la corrosión ya que al tener un mayor contenido en cromo desarrolla una capa más densa de LiCrO<sub>2</sub> que el 316L [130, 144, 147, 228, 267, 272]. Sin embargo, este compuesto

tiene una conductividad eléctrica muy baja lo que es contraproducente en el área de las células de combustible.

Gómez-Vidal et al. estudiaron varias aleaciones, entre las que se encontraba el acero inoxidable 310, en el eutéctico binario 46%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 54%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 750 °C en nitrógeno. De todas las aleaciones, este acero, junto con el Incoloy® 800, fue el que mejor comportamiento mostró. Tras ese ensayo, lo estudiaron también en el eutéctico ternario de carbonatos a temperaturas de hasta 700 °C en atmósfera de  $\text{CO}_2$ . La tasa de corrosión que obtuvieron fue muy elevada, de aproximadamente 2500 micras/año, valores que no son aceptables para su utilización industrial. Gómez – Vidal y sus colaboradores utilizaron la polarización potenciodinámica en su investigación [264].

Como se ha podido ver, los estudios encontrados del acero inoxidable 310 en carbonatos son escasos y con condiciones de ensayo dispares. Sin embargo, algunos resultados lo muestran como un material prometedor para ser utilizado en carbonatos a temperaturas superiores a los 650 °C. Por ello se ha considerado adecuado incluirlo en este estudio de tesis para aportar mayor información y poder comparar y corroborar los resultados publicados por otros autores. Por otro lado, como ya se explicó, el acero 310 es la aleación base a partir de la cual se desarrolló el HR3C [244]. La diferencia principal entre los dos materiales es la presencia de niobio y nitrógeno en el HR3C. Esta investigación es la primera que estudia el HR3C en carbonatos fundidos y se podrá determinar si las adiciones realizadas sobre el acero 310 suponen una mejora desde el punto de vista de la corrosión en sales fundidas.

#### **3.4.7. Acero 347**

La aleación 347 es un acero inoxidable austenítico desarrollado por la empresa *Sandmeyer Steel*. En su composición tiene un porcentaje de cromo similar al del acero 316L (alrededor del 18%) pero menor cantidad de níquel. Su principal característica es que está estabilizado con niobio y tántalo. El efecto principal de estos aleantes es que reducen de gran manera la corrosión intergranular [273]. Tanto el niobio como el tántalo son elementos muy carburígenos por lo que precipitan en forma de carburo, evitando de esta manera el empobrecimiento en cromo de la disolución sólida del acero. Por ello es un acero recomendado en procesos que se desarrollan de manera continuada a temperaturas en el rango de 450 °C a 800 °C, que es donde se produce la sensibilización de los aceros [113].

En el ámbito de la termosolar este acero ya ha sido considerado y de hecho se utiliza en plantas CSP comerciales. Concretamente, el tanque de alta temperatura en la planta de torre

Crescent Dunes está fabricado en acero inoxidable 347 [274]. La temperatura máxima en esta instalación es de 565 °C, considerablemente más baja de la que buscamos en esta investigación, sin embargo, esta información da indicios de un buen comportamiento de la aleación en sales fundidas.

Al igual que ocurre con el acero 316L y 310, el inoxidable 347 ha sido también estudiado en carbonatos fundidos, principalmente en las condiciones de trabajo de las pilas de carbonatos fundidos. Shores y Singh estudiaron varios aceros inoxidables, entre los que se encontraba la aleación 347, en el binario 52%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650 °C. Los resultados relativos al 347 indican que se corroe formando una bicapa en la que la zona más externa está constituida principalmente por una capa porosa de  $\text{LiFeO}_2$  y la segunda, pegada al sustrato sin afectar; son productos de corrosión ricos en cromo, bien  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{LiCrO}_2$ . Estos investigadores dividen las aleaciones estudiadas en dos grupos, uno que se corroe rápidamente y da lugar a una capa de productos de corrosión gruesa y porosa y otro donde la corrosión es menos acusada y la capa de productos de corrosión es densa y más fina. Según sus resultados el acero 347 se encuentra en el primer grupo mientras que el 310 estaría en el segundo [144, 267].

Respecto al comportamiento de esta aleación en el ternario de carbonatos (32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en masa) ya en los años 60, Janz y Conte estudiaron este material en contacto con el eutéctico ternario, en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2$  con  $\text{O}_2$  y a 600 °C y 700 °C. Según sus resultados, este acero presentaba mejor comportamiento respecto la corrosión del medio que el níquel puro. Confirmaron que en el 347 precipitaban los carburos de niobio en los límites de grano comparándolo con otro acero inoxidable (304), en el que se observaba que efectivamente el cromo precipitaba y se favorecía la corrosión intergranular [275]. Gómez-Vidal et al. incluyeron también el 347 en sus estudios en el eutéctico binario 46%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 54%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 750 °C en una atmósfera de nitrógeno. Los resultados de la polarización potenciodinámica mostraban tasas de corrosión en estas condiciones, alrededor de 2500 micras/año [264].

Aunque los estudios del acero 347 en carbonatos fundidos son escasos, encontramos que ha sido estudiado a temperaturas del orden de las que la tecnología termosolar tiene como objetivo. Por ello se ha considerado de interés profundizar en la caracterización de este material combinando las altas temperaturas con atmósfera de aire. Se considera también interesante caracterizar el acero mediante otras técnicas distintas de la potenciometría utilizada por Gómez-Vidal et al, de manera que se pueda comparar y dar validez a sus resultados. Por todo ello, el acero inoxidable 347 se incluyó entre las aleaciones objeto de estudio de esta investigación de tesis.

### 3.4.8. Acero 321

El acero 321 es prácticamente igual que el inoxidable 347, pero en lugar de niobio y tántalo, tiene titanio como elemento estabilizador. El titanio es también un carburígeno que precipita como carburo en lugar del cromo cuando el material está expuesto a temperaturas a las que el acero puede sufrir sensibilización [113]. Tanto el 321 como el 347 se desarrollaron para mejorar el comportamiento del acero inoxidable 304 frente a la corrosión intergranular [276].

Kruizenga y Gill estudiaron estas dos aleaciones en la Sal Solar a distintas temperaturas: 400 °C, 500, °C 600 °C y 680 °C y en atmósfera de aire. Los dos aceros mostraron un comportamiento muy similar en a todas las temperaturas. Hasta los 600 °C este comportamiento es buen, mostrando tasas de corrosión por debajo de las 20 micra/año. Sin embargo, cuando la temperatura sube a 680 °C la degradación de los dos aceros se acelera y tras 3000 horas de ensayo la tasa de corrosión de ambos se encuentra alrededor de 450 micras/año [277].

Respecto a su comportamiento en carbonatos fundidos, únicamente Gómez-Vidal et al. han estudiado el 321 en el eutéctico binario 46%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 54%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 750 °C en atmósfera de nitrógeno [264]. Estos autores ensayaron también de manera paralela los aceros 310 y 347 en las mismas condiciones. Los resultados mostraron que el peor comportamiento se producía para el 321, seguido del 347, y la mayor resistencia a la corrosión la presentaba el acero inoxidable 310. Las tasas de corrosión obtenidas por estos autores fueron: acero 321 – 4640 micras/año; 347 – 2360 micras/año; 310 – 1530 micras/año [264].

Igual que ocurría con el resto de materiales seleccionados, se observa un interés de la comunidad científica en la aleación 321 como posible solución para las nuevas plantas termosolares. Sin embargo, los estudios disponibles son escasos lo que provoca que se disponga de poca información para poder hacer una evaluación fiable de su comportamiento. Por todo ello, se ha incluido el acero 321 entre las aleaciones objeto de estudio de esta investigación de tesis.



---

## **CAPÍTULO 4**

### **Objetivos y novedad de la investigación**

---





## 4. Objetivos y novedad de la investigación

Como se ha explicado, la tendencia actual indica que la tecnología termosolar con mayor proyección de futuro es la de torre central. Este diseño puede alcanzar mayores temperaturas, las cuales permiten aumentar el rendimiento del ciclo de vapor e incluso implementar el ciclo de CO<sub>2</sub> supercrítico. Por otro lado, incorporando las sales fundidas como fluido de captación y almacenamiento se reducen los costes, se aumenta la capacidad de almacenamiento y por tanto aumenta la disponibilidad “a demanda” de electricidad. Esto permite a esta tecnología competir con las convencionales y tener una gran ventaja con respecto al resto de las renovables que, actualmente, siguen encarando el problema del almacenamiento [21, 27].

Este trabajo de investigación aporta información relevante para el desarrollo de la nueva generación de plantas termosolares de tecnología de torre central. Para ello, se centra en la línea de sales fundidas y concretamente en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos: 32% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 33% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 35% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (% en peso).

Tal y como establece el programa de desarrollo de sistemas de concentración solar: GEN3 CSP (*Generation 3 Concentrating Solar Power Systems*) [21], principalmente existen dos líneas de investigación urgentes en el ámbito de esta mezcla de carbonatos fundidos. Una de ellas está enfocada al estudio en profundidad de sus propiedades térmicas y físicas. El programa pone en relevancia que existe poca información bibliográfica relativa a las propiedades de esta mezcla y que la que existe presenta discrepancias, por lo que es necesaria una actualización de las misma utilizando técnicas más modernas y precisas que no estaban disponibles en el pasado [101]. Como segunda línea de importancia, establecen la necesidad de estudiar la compatibilidad de este fluido con aleaciones comerciales [21]. El objetivo es aportar más información acerca de los mecanismos de corrosión que se producen en estos fluidos y de los requerimientos mínimos de los materiales de construcción para este tipo de plantas.

La tecnología termosolar de torre requiere alcanzar mayores eficiencias teniendo como base siempre un menor coste del kWh de electricidad producido y que sea posible alcanzarlo en un futuro cercano. Por ello, esta investigación tiene por objetivo determinar materiales comerciales con el menor coste posible que sean compatibles con la utilización del ETCA como fluido termosolar a las mayores temperaturas posibles. Estos dos parámetros, materiales de menor coste con altas temperaturas de operación, buscan alcanzar las mayores eficiencias posibles con los menores costes de inversión de las plantas.

Siguiendo estas pautas, esta investigación se estructuró en dos líneas diferenciadas.

#### **4.1. Línea de investigación de fluidos**

La primera de ellas se ha denominado “línea de investigación de fluidos” y se centra en el estudio del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos, que denominaremos ETCA, desde el punto de vista de sus propiedades físicas y térmicas. En esta sección, el objetivo es determinar las principales propiedades del ETCA que atañen a su uso como fluido termosolar. Estas propiedades se han dividido en físicas (viscosidad y densidad) y térmicas (temperatura de fusión y congelación, temperatura de degradación, calor específico y densidad energética). Como novedad, se ha incluido el estudio del impacto medioambiental de esta mezcla de carbonatos fundidos. Este aspecto no ha sido estudiado hasta la actualidad y se considera de gran interés ya que aportará un criterio más a la hora de decidir la viabilidad de su implantación en la tecnología termosolar. Para el estudio medioambiental se ha seleccionado el método de Análisis de Ciclo de Vida, ampliamente utilizado y valorado en la actualidad.

Dado que la principal desventaja que “a priori” presenta el ETCA es su alta temperatura de fusión (alrededor de 400 °C), se ha establecido un segundo objetivo dentro de la “línea de investigación de fluidos” centrado en reducirla. Para ello se seleccionaron tres compuestos y se adicionaron, de manera independiente, al ETCA en el rango del 1 al 25%. Para cada uno de los compuestos se seleccionó la adición que proporcionaba la mayor reducción del punto de fusión. Una vez definidas las adiciones óptimas, se determinaron las propiedades físicas y térmicas de los nuevos fluidos. También en este caso se determinó el impacto ambiental asociado a las nuevas mezclas desarrolladas. Se comparará si la adición de los compuestos al ETCA tiene efectos medioambientalmente perjudiciales y se tendrá en cuenta como criterio a la hora de definir en qué medida las adiciones suponen una mejora con respecto a la mezcla de carbonatos base.

#### **4.2. Línea de investigación de materiales**

La segunda línea de esta tesis se ha denominado “línea de investigación de materiales” y aporta información relevante respecto a la compatibilidad de aleaciones comerciales con el ETCA desde el punto de vista de la corrosión. Dado que las temperaturas máximas de utilización que permiten los carbonatos fundidos antes de degradarse se encuentran en torno a los 800 °C, se ha considerado necesario valorar tanto los aceros inoxidables austeníticos como las aleaciones base níquel.

En una primera fase se establecieron como objetivos determinar de manera general qué aleaciones, aceros o base níquel, se comportaban mejor y acotar la temperatura máxima de utilización del ETCA desde el punto de vista de los materiales.

Para ello se seleccionaron dos aceros austeníticos y dos aleaciones base níquel con un porcentaje de cromo similar. Las cuatro aleaciones se ensayaron en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C, 750 °C y 700 °C. Tras el ensayo, los materiales fueron caracterizados gravimétricamente y se estudiaron los productos de corrosión formados desde el punto de vista microestructural y composicional.

En una segunda fase, además de los dos aceros austeníticos estudiados inicialmente, se seleccionaron cuatro aceros más. El estudio de los seis materiales tenía por objetivo determinar el efecto de las variaciones en los porcentajes de cromo, hierro y níquel en el proceso corrosivo. En base a los resultados, se determinó qué aleación mostraba el mejor comportamiento frente a la corrosión del ETCA.

Como última etapa de la investigación y para completar el estudio de las nuevas mezclas desarrolladas (ETCA + aditivos), se estudió la corrosión de estos fluidos sobre la aleación que mejor comportamiento mostró durante el estudio de los materiales, uniendo de esta manera las dos líneas de investigación, fluidos y materiales, planteadas en esta tesis.

### 4.3. Novedad de la investigación

En la *Figura 65*, se puede ver un diagrama comparativo que resume los antecedentes encontrados en bibliografía relativos a los carbonatos fundidos y pone de manifiesto los puntos novedosos estudiados en esta tesis. Por un lado (columna izquierda), se muestra la temática estudiada de los carbonatos desde el punto de vista de su utilización como fluidos energéticos. En este caso, la diferencia clave es que los carbonatos fundidos han sido utilizados históricamente como electrolito en las pilas de combustible de carbonatos fundidos. Las mezclas de carbonatos utilizadas en esta tecnología han sido siempre eutécticos binarios de carbonato de litio y potasio o carbonato de litio y sodio. Partiendo de esa base, los estudios se centraban en sus propiedades físicas y eléctricas y en las condiciones características de las pilas de combustible, que son temperatura de operación de 650 °C y atmósfera gaseosa de aire con altos porcentajes de CO<sub>2</sub> (alrededor del 25%). La novedad que aporta esta investigación, como ya se ha explicado, es que considera los carbonatos fundidos desde el punto de vista de su capacidad para absorber, transportar y almacenar energía térmica. En lugar de los eutécticos binarios estudiados por otros autores, esta tesis se centra en el

eutéctico ternario de carbonatos de litio, sodio y potasio, que es la mezcla de carbonatos fundidos que, debido a su menor punto de fusión, es más adecuada para utilizar en la tecnología termosolar. Teniendo esto en cuenta, se realiza una caracterización completa de todas las propiedades físicas y térmicas que son relevantes para la tecnología termosolar. Se busca reducir la temperatura de fusión de la mezcla ternaria eutéctica para minimizar el consumo energético requerido para mantenerla en estado fundido y, por último, por primera vez, se analiza el impacto medioambiental de la utilización industrial de los carbonatos, específicamente de la mezcla ternaria objeto de esta tesis: 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (% en peso).

	Línea de investigación de fluidos	Línea de investigación de materiales
<b>NOVEDAD DE ESTA INVESTIGACIÓN</b> (Aplicación termosolar torre central)	<p>Propiedades físicas y térmicas ETCA (32% <math>\text{Li}_2\text{CO}_3</math> + 33% <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> + 35% <math>\text{K}_2\text{CO}_3</math>). Punto de vista <u>tecnología termosolar</u> (<math>T &gt; 650^\circ\text{C}</math>) y técnicas punteras</p> <p>Reducción punto de fusión del ETCA</p> <p>Impacto medioambiental del ETCA</p>	<p>Aplicación: <u>termosolar Torre Central</u></p> <p>Aleaciones: Aceros austeníticos Base níquel</p> <p>Eutéctico ternario: 32% <math>\text{Li}_2\text{CO}_3</math> + 33% <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> + 35% <math>\text{K}_2\text{CO}_3</math></p> <p>Tª máxima: 700 °C, 750 °C y 800 °C</p> <p>Atmósfera: Aire</p>
<b>ANTECEDENTES CARBONATOS FUNDIDOS</b> (Aplicación en pilas de combustible)	<p>Punto de vista <u>Pilas de combustible</u>. Propiedades físicas y eléctricas <u>EUTÉCTICOS BINARIOS</u> (<math>T = 650^\circ\text{C}</math>)</p> <p>Escasa información propiedades físicas y térmicas ETCA. Estudios 1960 - 1980 – Técnicas desfasadas</p> <p>No existen <u>evaluaciones del impacto ambiental</u> de carbonatos fundidos</p>	<p>Aplicación: <u>pilas de combustible</u></p> <p>Aleaciones: Aceros ferríticos Aceros austeníticos</p> <p>Eutécticos binarios: <math>\text{Li}_2\text{CO}_3</math> + <math>\text{K}_2\text{CO}_3</math> <math>\text{Li}_2\text{CO}_3</math> + <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></p> <p>Tª máxima: 650 °C</p> <p>Atmósfera: Aire + <math>\text{CO}_2</math></p>

Figura 65. Esquema de los antecedentes de los carbonatos fundidos y de la novedad que aporta esta investigación.

Izquierda (naranja): punto de vista de los carbonatos fundidos como fluido en la industria energética. Derecha (verde): punto de vista de la evaluación de materiales en carbonatos fundidos como fluido en la industria energética.

En segundo lugar (columna derecha), se resume la temática de los estudios encontrados en bibliografía relativos a la compatibilidad de los carbonatos fundidos con materiales de construcción y la novedad que aporta esta investigación en esa área. En resumen, los antecedentes de los carbonatos fundidos se centran en estudios con las condiciones características de las pilas de combustible que, como ya se ha dicho, son en esencia una atmósfera de aire con dióxido de carbono y temperatura de 650 °C. En ese caso, los materiales estudiados se limitan a aceros ferríticos y austeníticos y siempre en contacto con las mezclas eutécticas binarias. Esta investigación aporta información novedosa de la corrosión provocada por el eutéctico ternario 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

– 35%  $K_2CO_3$  en aceros austeníticos y aleaciones base níquel. Una de las principales novedades son las temperaturas de estudio seleccionadas, que cubren el rango de 700 °C a 800 °C con respecto a los 650 °C estudiados en profundidad previamente.

En conclusión, los distintos aspectos estudiados en esta tesis aportan novedad en el área de los carbonatos fundidos como fluidos energéticos y enriquecen, desde un punto de vista científico e industrial, la información disponible para la utilización de la mezcla ternaria eutéctica (32%  $Li_2CO_3$  – 33%  $Na_2CO_3$  – 35%  $K_2CO_3$ ) como fluido de absorción, transporte y almacenamiento de energía térmica.



---

# **CAPÍTULO 5**

## **Procedimiento experimental y computacional**

---





## 5. Procedimiento experimental y computacional

Como se ha explicado anteriormente, en este estudio de tesis se han desarrollado dos líneas de investigación diferenciadas, una de ellas centrada en el estudio de las propiedades físicas y térmicas de los fluidos y la segunda en la corrosión que se produce en distintas aleaciones en contacto con dichos fluidos. Por ello, el procedimiento experimental se ha dividido también en dos apartados enfocados a cada una de las líneas.

Para hacer un seguimiento más claro, en la *Figura 66* se puede ver el plan de trabajo seguido durante el desarrollo experimental de esta investigación.

Como punto de unión entre la línea de investigación de fluidos y la de materiales se encuentra la mezcla de carbonatos base de esta tesis, 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , que se ha denominado ETCA. Siguiendo la línea de investigación de fluidos, se hace una caracterización completa de las propiedades físicas (densidad, viscosidad dinámica y cinemática) y térmicas (temperatura de fusión, temperatura de degradación, calor específico y densidad energética). Por último, se estudia el impacto medioambiental asociado a la utilización de esta mezcla.

En un segundo bloque de trabajo de esta línea de investigación, se busca reducir la temperatura de fusión del ETCA añadiendo para ellos tres tipos de aditivos. Una vez se ha optimizado la cantidad de cada aditivo que produce la mayor reducción en la fusión, se analizan todas las propiedades físicas y térmicas de las tres nuevas mezclas igual que se hizo con el ETCA. Se estudia también el impacto medioambiental producido por las adiciones. En este punto, la línea de investigación de fluidos vuelve a unirse a la de materiales mediante el estudio del carácter corrosivo de los nuevos fluidos desarrollados.

La línea de investigación de materiales se inicia con un primer bloque de ensayos destinados a definir la temperatura de operación óptima del ETCA desde el punto de vista de la corrosión. El segundo objetivo de este bloque es seleccionar el tipo de materiales, aceros austeníticos o aleaciones base níquel, que mejor se comportan en contacto con el ETCA.

Una vez comprobado que los aceros austeníticos presentan una mayor resistencia a la corrosión en el ETCA, un segundo bloque se centra en estudiar el impacto de la composición de los aceros en esa resistencia. Como resultado del estudio se selecciona el acero que mejor comportamiento presenta de entre todos los evaluados, y este es ensayado en los nuevos fluidos desarrollados, uniéndose de esta manera las líneas de investigación de fluidos y de materiales.

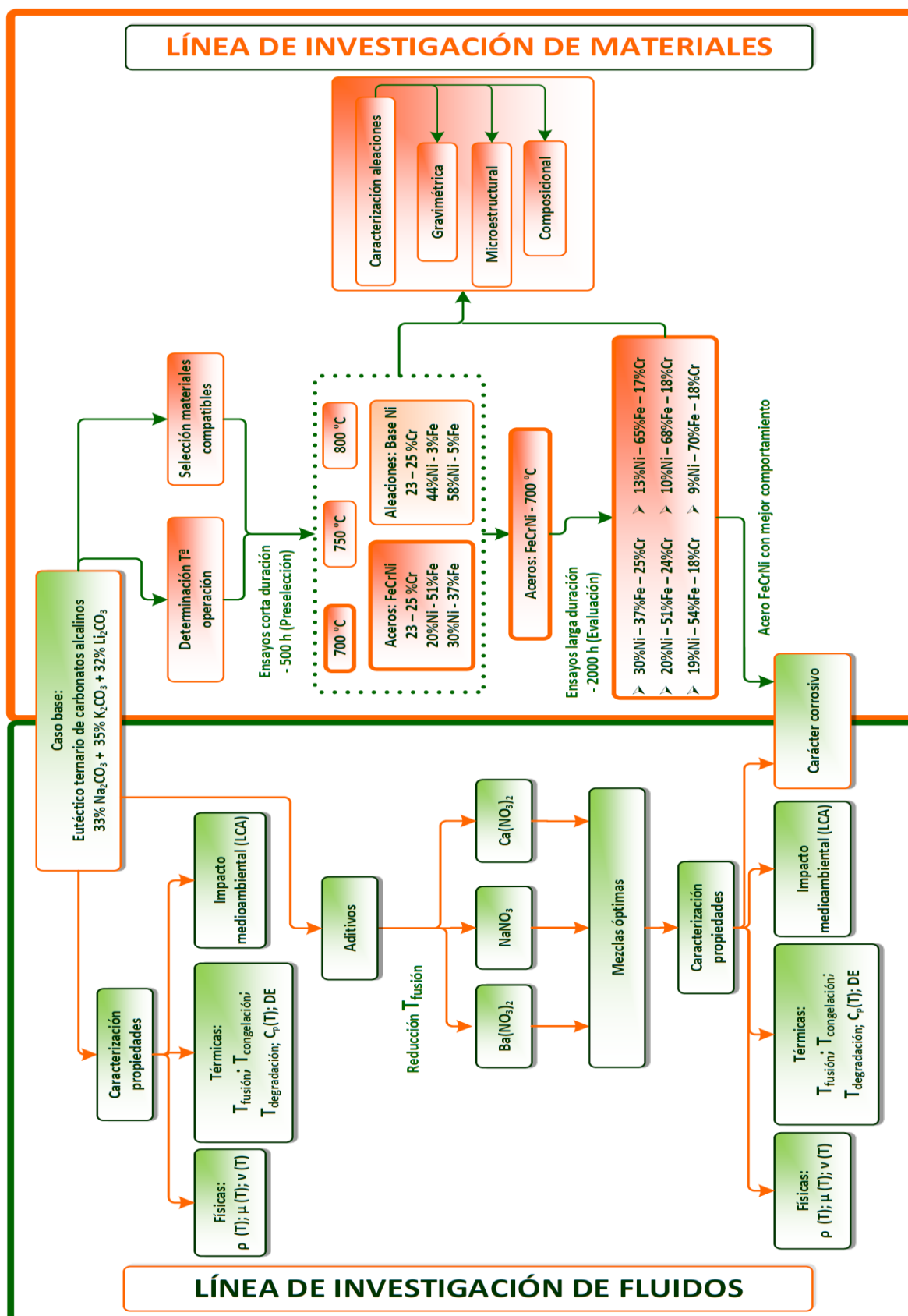


Figura 66. Diagrama de flujo del plan de trabajo seguido en la investigación

### 5.1. Estudio de fluidos para captación y almacenamiento de energía en la tecnología termosolar de torre central

Para que un fluido sea considerado apto para ser utilizado para la captación, transporte y almacenamiento de energía solar tiene que tener valores adecuados de distintas propiedades. En esta investigación se han estudiados las propiedades más críticas, como son la temperatura de fusión y congelación, la temperatura de degradación, el calor específico, la densidad, la densidad energética y la viscosidad.

#### 5.1.1. Preparación de la mezcla ternaria de carbonatos y las mezclas aditivadas

Para la preparación de la mezcla ternaria de carbonatos base de esta tesis (ETCA), 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , con su composición expresada en peso, se utilizaron compuestos de las siguientes purezas respectivamente, 99%, 98,5% y 99%.

Como aditivos para la preparación de las nuevas mezclas aditivadas se utilizaron tres compuestos, nitrato de bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) y sus purezas eran del 99,6%, 99% y 99%.

En la *Tabla 10* se recogen tanto los distribuidores como las purezas de cada uno de los compuestos utilizados.

Tabla 10. Pureza y distribuidores de los compuestos químicos utilizados en la investigación

	Compuesto					
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Distribuidor	VWR Chemicals	Quimipur	Panreac	Scharlau	VWR Chemicals	Quimipur
Pureza	99	98,5	99	99,6	99	99

Como ya se explicó, las impurezas tienen un gran impacto en el carácter corrosivo de las sales fundidas, así como en sus propiedades físico – químicas. Aunque no es objeto de esta tesis profundizar en el efecto de las impurezas, se considera de interés indicar las principales impurezas presentes en los distintos compuestos utilizados. Las impurezas de más interés desde el punto de vista de las sales fundidas son los cloruros, los sulfatos, el magnesio, el calcio y el aluminio. Los valores de todas ellas se pueden ver en la *Tabla 11*.

Tabla 11. Contenido en impurezas de los compuestos químicos utilizados en la investigación

		Compuesto					
		$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Impureza	$\text{Cl}^-$ (ppm)	200	5000	100	5	5	150
	$\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	500	300	500	-	30	59
	Ca (ppm)	200	150	100	20	-	-
	Al (ppm)	-	-	50	-	-	-
	Mg (ppm)	200	-	100	20	1	-

En una primera fase de la investigación se prepararon 22 mezclas distintas cuyas composiciones se pueden ver en la [Tabla 12](#). En ella, los porcentajes están calculados en base de masa. Es importante tener en cuenta que, aunque el código indica porcentajes de adición del 5%, 10%, 15%, etc., esta nomenclatura se basa en una adición del compuesto sobre 100 gramos de ETCA. Los datos de porcentaje de la tabla han sido recalculados en base a la masa total.

Las mezclas se prepararon pesando la cantidad indicada de cada uno de los compuestos en una balanza con precisión de 2 o de 4 decimales dependiendo del tipo de ensayo objetivo. Por ejemplo, las cantidades de muestra requeridas para los ensayos de propiedades térmicas encuentran en el rango de los miligramos, por lo que en esos casos se utilizó la balanza de 4 decimales (*Mettler AE100S*) y precisión  $\pm 0,01$  mg. Para los ensayos de corrosión en los que se utilizan cantidades de alrededor de 300 gramos de muestra se consideró suficiente la utilización de la balanza de 2 decimales (*Radwag PS3500R2*) con precisión de  $\pm 0,01$  g. Una vez pesados, se introdujeron todos los compuestos en un recipiente y se agitaron manualmente para una correcta mezcla de todos ellos.

Tabla 12. Composición en porcentaje de masa de las mezclas estudiadas en esta investigación de tesis.

Código	% $\text{Li}_2\text{CO}_3$	% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	% $\text{K}_2\text{CO}_3$	Adición	%
ETCA	32	33	35	-	-
ETCA + 1,5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	31.5	32.5	34.5	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1.5
ETCA + 3% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	31.1	32.0	34.0	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	3.0
ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	30.5	31.4	33.3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	5.0
ETCA + 10% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	29.1	30.0	31.8	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	9.9
ETCA + 15% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	27.8	28.7	30.4	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	14.7
ETCA + 20% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	26.7	27.5	29.2	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	19.4
ETCA + 25% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	25.6	26.4	28.0	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	23.8
ETCA + 1,5% $\text{NaNO}_3$	31.5	32.5	34.5	$\text{NaNO}_3$	1.5
ETCA + 3% $\text{NaNO}_3$	31.1	32.0	34.0	$\text{NaNO}_3$	3.0
ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$	30.5	31.4	33.3	$\text{NaNO}_3$	5.0
ETCA + 10% $\text{NaNO}_3$	29.1	30.0	31.8	$\text{NaNO}_3$	9.9
ETCA + 15% $\text{NaNO}_3$	27.8	28.7	30.4	$\text{NaNO}_3$	14.7
ETCA + 20% $\text{NaNO}_3$	26.7	27.5	29.2	$\text{NaNO}_3$	19.4
ETCA + 25% $\text{NaNO}_3$	25.6	26.4	28.0	$\text{NaNO}_3$	23.8
ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	31.5	32.5	34.5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1.5
ETCA + 3% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	31.1	32.0	34.0	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3.0
ETCA + 5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	30.5	31.4	33.3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	5.0
ETCA + 10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	29.1	30.0	31.8	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	9.9
ETCA + 15% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	27.8	28.7	30.4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	14.7
ETCA + 20% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	26.7	27.5	29.2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	19.4
ETCA + 25% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	25.6	26.4	28.0	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	23.8

Como se acaba de explicar, inicialmente se realizó un estudio preliminar sobre 22 mezclas en el que se estudió su temperatura de fusión y el impacto de las distintas adiciones de nitrato de bario, sodio y calcio sobre esta propiedad. De las 22 mezclas se seleccionaron cuatro para profundizar en el estudio de todas sus propiedades físicas y térmicas, así como en su comportamiento corrosivo. La selección incluye el ETCA sin adiciones y las mezclas ETCA + aditivo que optimizaban la reducción de la temperatura de fusión en cada uno de los aditivos. Por ello, en la *Tabla 13*, se han

reflejado únicamente las concentraciones de impurezas en estas cuatro mezclas de carbonatos seleccionadas.

Tabla 13. Contenido en impurezas de las mezclas de carbonatos estudiadas en esta investigación

		Mezcla			
		ETCA	ETCA + Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ETCA + NaNO <sub>3</sub>	ETCA + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Impureza	Cl <sup>-</sup> (ppm)	1749	1664	1665	1725
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	434	412	415	428
	Ca (ppm)	149	142	141	146
	Al (ppm)	18	17	17	17
	Mg (ppm)	99	95	94	98

#### 5.1.1.1. Pretratamiento de la mezcla ternaria de carbonatos y las mezclas aditivadas

De manera general, todas las muestras del ETCA, así como las nuevas mezclas cuaternarias desarrolladas a partir de él, fueron pretratadas antes de determinar todas las propiedades físicas y térmicas, así como antes de comenzar los ensayos de corrosión.

Las únicas excepciones fueron las muestras utilizadas inicialmente para la determinación de la temperatura de fusión y congelación y la temperatura de degradación. En cualquier caso, en la [sección 6. Resultados y discusión](#), se detallará específicamente cuándo la muestra no ha sido sometida al pretratamiento.

El pretratamiento consistió en las siguientes etapas:

- Calentamiento de la muestra hasta 250 °C.
- 15 minutos en condiciones isoterma.
- Enfriamiento hasta temperatura ambiente.

### 5.1.2. Determinación de la temperatura de fusión y congelación

En este apartado se procederá a explicar el fundamento del método seleccionado para determinar la temperatura de fusión y congelación de los fluidos estudiados en esta tesis, así como el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo estos ensayos.

#### 5.1.2.1. Fundamento del método: calorimetría diferencial de barrido

El método más utilizado a día de hoy para la determinación de la temperatura de fusión y congelación en el área de los fluidos empleados en la tecnología termosolar es la calorimetría diferencial de barrido [68]. Esta técnica se encuentra englobada dentro de lo que se denomina técnicas de análisis térmico. El análisis térmico se define como cualquier técnica utilizada para el estudio de materiales que implica un control térmico [278]. Dado que el estudio de un material conlleva numerosas propiedades dependientes de la temperatura, la cantidad de técnicas de análisis térmico posibles es muy amplia. En la *Tabla 14* se definen de manera general las principales:

Tabla 14. Principales técnicas de análisis térmico. Fuente: [279]

Propiedad	Técnica de análisis	Abreviatura
Temperatura	Termometría	
Diferencia de temperatura	Termometría diferencial	DTA
Diferencia de flujo de calor	Calorimetría diferencial de barrido	DSC
Masa	Termogravimetría	TGA
Dimensiones o propiedades mecánicas	Termomanometría	TMA
Presión	Termomanometría	
Propiedades eléctricas	Termoelectrometría	TEA
Propiedades magnéticas	Termomagentometría	
Propiedades ópticas	Termoptometría	TOA
Propiedades acústicas	Termoacustimetría	TAA
Composición química, estructura cristalina	Termodifractometría	

Como se puede ver, la lista de la tabla anterior contempla propiedades muy generales, por lo que en la mayoría de los casos se podrían desglosar en numerosas propiedades más específicas. Por ejemplo, en el caso de la termoelectrometría existen diferentes técnicas dependiendo de si nos



interesa estudiar la emitancia (termoluminiscencia), la reflectividad y transmitancia (termofotometría) o si lo que nos interesa es determinar estas propiedades a unas longitudes de onda determinadas (termospectrofotometría). Este ejemplo da idea del gran número de posibilidades que nos proporciona el análisis térmico.

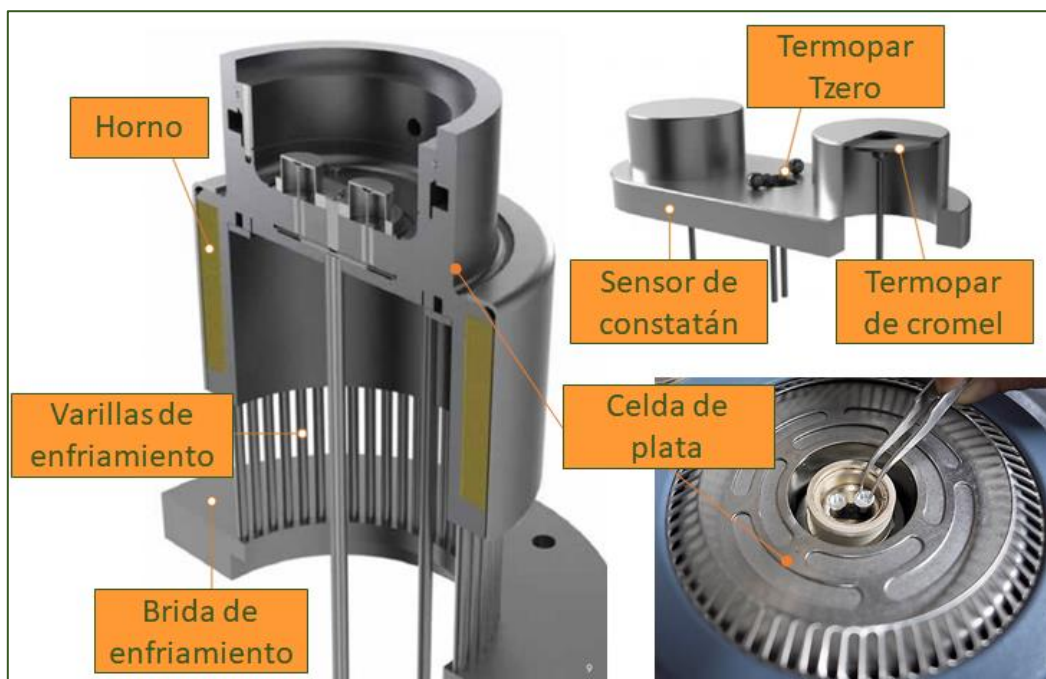
En este trabajo de tesis se ha empleado una técnica de análisis térmico para la determinación de la temperatura de fusión y de congelación de los fluidos considerados para la captación y el almacenamiento de la energía solar. Esta técnica se denomina calorimetría de barrido diferencial.

La calorimetría de barrido diferencial, conocida por sus siglas en inglés, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), es una técnica en la cual se monitoriza la variación del flujo de calor absorbido o cedido por un material cuando éste es sometido a un programa controlado de temperatura [280]. Concretamente se mide la diferencia entre la cantidad de calor requerido por una determinada muestra y una referencia. Tanto la muestra como la referencia se mantienen a la misma temperatura a lo largo de todo el experimento. Generalmente el programa de temperaturas se diseña de manera que la temperatura del soporte de la muestra aumente de manera lineal con el tiempo. El resultado del experimento es una curva en la que se representa el flujo de calor absorbido o cedido por la muestra frente a la temperatura o el tiempo. Mediante un ensayo de calorimetría diferencial de barrido se pueden determinar calores específicos, puntos de ebullición, fusión y congelación, purezas de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y permite determinar transiciones de primer y segundo orden [225, 281].

Los equipos DSC pueden estar basados en dos tipos de métodos de medida: flujo de calor o potencia compensada. Un equipo de análisis térmico DSC basado en el método de flujo de calor tiene un sistema común para la muestra y la referencia y va midiendo la diferencia de calor absorbida por una y otra. Los equipos DSC basados en el método de potencia compensada constan de dos zonas, una para la muestra de estudio y otra para la referencia. Cada una de ellas tiene un termopar que permite controlar su temperatura y un sistema individual de calentamiento. El método consiste en fijar una temperatura promedio y el sistema trabaja para mantener la muestra y la referencia a esa temperatura. El método de flujo de calor, generalmente, tiene una mayor sensibilidad y resolución [282] y es el que se ha utilizado en esta tesis, por lo que nos centraremos en su explicación.

El equipo utilizado en esta investigación ha sido un DSC Q20 de *TA Instruments*. En la *Figura 67* se muestran varias imágenes de los elementos más importantes de este equipo.

Como se ha comentado, los equipos del tipo flujo de calor, tienen una sola zona para la muestra y la referencia. En la *Figura 67*, podemos ver un único horno que está unido físicamente a una estructura de plata que proporciona una alta conductividad térmica. El sensor de flujo de calor está fabricado en constatán y está integrado en la estructura de plata. El constatán es una aleación 55% cobre - 45% Ni, cuya principal propiedad es que mantiene una resistencia eléctrica constante en un rango de temperaturas muy elevado, por lo que es capaz de transmitir señales eléctricas con gran fiabilidad lo que asegura una señal de respuesta rápida, alta sensibilidad y resolución y alta precisión en las medidas.



*Figura 67. Elementos de un equipo DSC de flujo de calor. Fuente: TA Instruments [282]*

El sensor de flujo de constatán se dispone dando lugar a dos plataformas sobre las que se coloca la muestra y la referencia. Dicho sensor transfiere directamente el flujo de calor a la muestra y la referencia (lo transmite en una dirección u otra dependiendo de si los procesos que están teniendo lugar son exotérmicos o endotérmicos). La muestra se introduce en un crisol metálico hermético (generalmente de aluminio) y la referencia consiste en un crisol igual pero vacío. Bajo cada una de las plataformas de constatán, que están unidas físicamente, hay una placa de cromel (90%Ni – 10%Cr), dando lugar a los termopares que miden el flujo de calor diferencial. Para ello utilizan un equivalente térmico a la ley de Ohm.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D}$$

Ecuación 69

Donde  $dQ/dt$  es el flujo de calor,  $\Delta T$  es la diferencia de temperaturas entre la referencia y la muestra de estudio y  $R_D$  es la resistencia de los discos de constatán.

La diferencia de temperaturas se mide mediante unos termopares formados por hilos de cromel y alumel físicamente unidos a las placas de cromel y que por tanto miden directa e independientemente la muestra y la referencia.

Simétricamente situado entre las dos plataformas está el termopar denominado Tzero, que es un termopar independiente de medición y control del horno. En algunos casos, encontramos que estos equipos llevan asociado un sistema de refrigeración que permite un mejor control de la temperatura en la cámara, así como poder ampliar el rango de temperaturas de estudio por debajo de la temperatura ambiente. Un sistema de refrigeración de este tipo permite también una mayor rapidez en el cambio de calentamiento a enfriamiento y poder controlar la velocidad de enfriamiento. El equipo utilizado en esta investigación, mostrado en la *Figura 67*, dispone de un anillo de refrigeración del que salen numerosas varillas de níquel y que se conectan directamente con la estructura de plata integrada en el horno. De esta manera se asegura un enfriamiento rápido y distribuido uniformemente cuando el ensayo así lo requiere. El rango de temperaturas del equipo DSC Q20 está limitado entre -75 °C y 550 °C. Con el fin de asegurar una atmosfera homogénea, así como para proteger los elementos cuando las condiciones de temperatura son muy severas, nuestro sistema tiene un gas de purga que atraviesa la cámara de ensayo. En el equipo utilizado, como se puede ver en la *Figura 67*, el gas de purga entra por debajo de la estructura de constatán en la cavidad que queda en el centro del horno y del sistema de refrigeración. De esta manera el gas de purga se calienta o enfría haciendo que una vez que alcanza la cámara de ensayo tenga unas condiciones más homogéneas. El gas utilizado como purga durante toda la investigación ha sido nitrógeno con un 99,99% de pureza.

Estos equipos están comúnmente conectados a un ordenador y mediante un software de comunicación específico se programa el ensayo que se quiere realizar, así como todos sus parámetros. Los ensayos generalmente se basan en seleccionar un rango de temperaturas y programar un calentamiento o enfriamiento lineal, con velocidades que pueden ir desde los 0 °C/min (ensayos isotermos) hasta 100 °C/min, y durante el barrido de temperaturas se registran las variaciones en el flujo de calor. Estas variaciones son las que indican los procesos de fusión,

congelación, transiciones de fase, reacciones químicas, etc. y permiten determinar las temperaturas a las que se producen, así como los flujos de calor involucrados en las mismas.

Aunque teóricamente un cambio de estado como es la fusión o la congelación, se lleva a cabo a temperatura constante, lo cierto es que este se produce en un rango de temperaturas más o menos amplio, dependiendo de la pureza de los compuestos, el grado de mezcla en el caso de sustancias multicomponentes, etc. Por ello, una vez una vez se realiza el ensayo de calorimetría de barrido y se tiene determinado el pico que corresponde con el cambio de estado, es necesario establecer un criterio para seleccionar qué temperatura es la que se va a considerar como característica de ese proceso. En la *Figura 68*, vemos un ejemplo de la gráfica obtenida en un ensayo de calorimetría de barrido diferencial para el indio, que es un material comúnmente utilizado como patrón en la calibración de estos equipos.

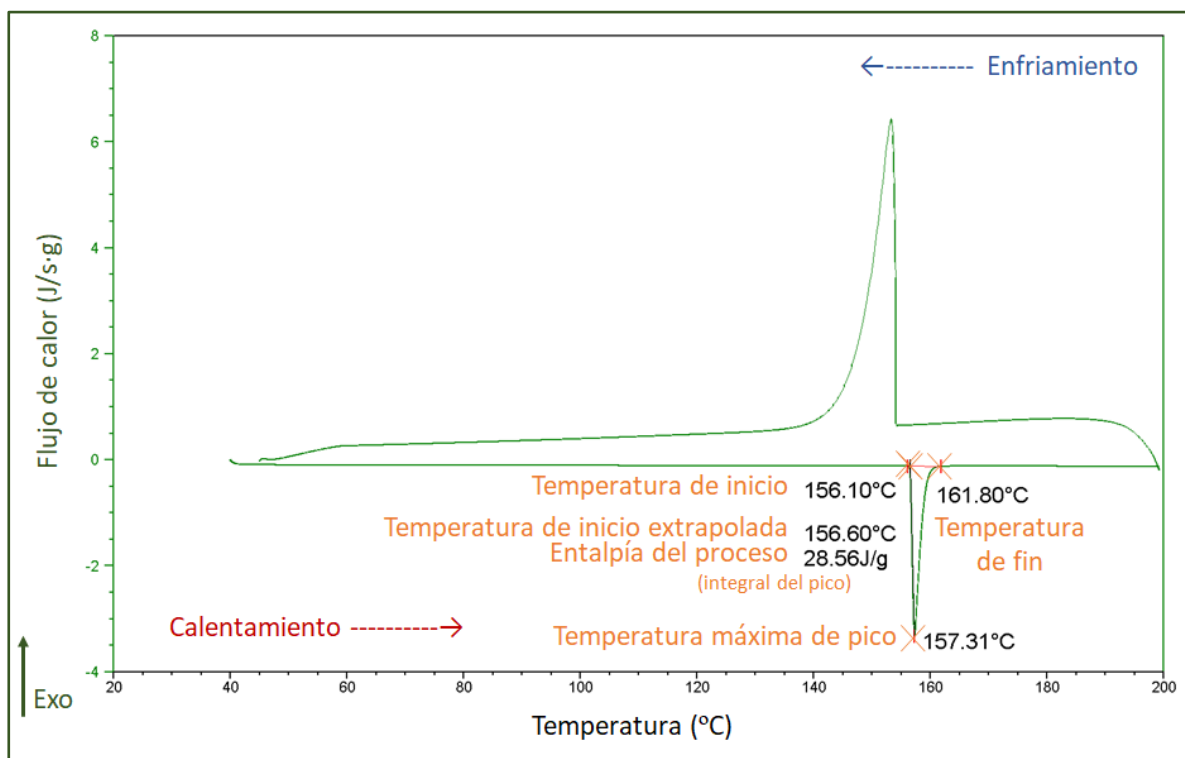


Figura 68. Gráfica de la calorimetría de barrido diferencial del indio en el rango de temperaturas ambiente y 200 °C.

Una vez que analizamos el pico de fusión encontramos varias temperaturas características y todas ellas pueden ser seleccionadas como temperatura de fusión del indio.

Temperatura de inicio de pico: esta temperatura marca el inicio del pico y es determinada manualmente por el operador. Esto implica que lleva asociado un error intrínseco debido a la subjetividad a la hora de determinarlo.

Temperatura de fin de pico: esta temperatura marcaría el final del pico y por lo tanto indicaría el final del proceso de fusión. Su valor es importante, especialmente en muestras donde el pico tenga un ancho considerable y el interés se encuentre en definir la temperatura a la que toda la muestra está en estado fundido.

Temperatura máxima de pico: como su nombre indica, es la temperatura máxima del pico y lleva asociada el punto en que la muestra está absorbiendo el mayor valor de flujo de calor. Es una temperatura interesante para tomarla como criterio ya que es fácil de determinar y los propios softwares de tratamiento de datos tienen herramientas para determinarla, eliminando de esta manera el error asociado al operador.

Temperatura de inicio de pico extrapolada: esta temperatura indica el inicio del proceso y se determina mediante la tangente desde el punto máximo del pico. Igual que en el caso anterior, el software de tratamiento de datos permite determinarla. Es recomendable utilizar como criterio tanto esta temperatura como la máxima de pico, especialmente cuando queremos comparar entre sustancias distintas.

Sin embargo, dependiendo de cada caso, puede ser interesante tener en cuenta varias de estas temperaturas, de manera que se obtenga la máxima información posible.

Como ya se ha comentado, el ensayo de calorimetría de barrido proporciona también la entalpía de los procesos que se producen, y en nuestro caso concreto, de los cambios de estado de fusión y congelación. Este valor se determina integrando el pico y el software de tratamiento de datos permite obtenerlo fácilmente. En la *Figura 68* aparece denominada como entalpía del proceso, y en este caso se corresponde con la entalpía de fusión del indio.

Por último, es importante indicar en las gráficas de DSC la dirección de los procesos exotérmicos y endotérmicos, ya que, de otra manera, el análisis de los resultados puede llevar a errores en la determinación de los procesos que se están produciendo.

#### *5.1.2.2. Procedimiento de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido*

##### ❖ Verificación

Los equipos de análisis térmico se calibran utilizando materiales de referencia. Los materiales de referencia tienen que tener una elevada estabilidad térmica, ser químicamente inertes con respecto a los materiales de fabricación de los equipos, no requerir tratamientos previos y poder ser adquiridos fácilmente con una elevada pureza y precio razonable [280, 283]. Algunas de las

sustancias definidas como materiales de referencia son: el mercurio, el indio, el aluminio, el zinc, la plata o el estaño [280, 284]. El equipo utilizado en esta investigación se calibra anualmente siempre que el equipo no muestre desviaciones importantes. Antes de cada ensayo se realiza una verificación del mismo a fin de confirmar que su funcionamiento es correcto.

En nuestro caso, el objetivo del ensayo de calorimetría diferencial de barrido es determinar las temperaturas de fusión y congelación y la entalpía asociada a estos procesos. Por tanto, nuestro interés está centrado en verificar el equipo para confirmar que las señales de temperatura y entalpía que proporciona son correctas. A la hora de verificar el equipo DSC Q20, es importante utilizar materiales de referencia que tengan un punto de fusión cercano a las temperaturas de fusión con las que vamos a trabajar. Por ello utilizamos zinc, y concretamente verificamos en función de su proceso de fusión, cuyos parámetros son 419,5 °C y 113 J/g [280]. Los criterios de aceptación de ambos parámetros son:

- $\pm 1$  °C para la temperatura de fusión de zinc (tomando como temperatura de fusión la temperatura extrapolada de pico).
- $\pm 2\%$  para la entalpía de fusión del zinc.

Si los resultados de la verificación no cumplen los criterios de aceptación será necesario llevar a cabo una calibración completa del equipo siguiendo las instrucciones del fabricante *TA Instruments*.

#### ❖ Muestras

Para cada análisis se toma una muestra de entre 5 y 8 mg y se introduce en un crisol de aluminio que se cierra herméticamente. Es importante asegurarse de que la muestra sea suficiente para cubrir el fondo del crisol.

#### ❖ Parámetros de ensayo

En todos los ensayos DSC realizados se han definido los siguientes parámetros:

- *Gas de purga*: nitrógeno 99,99 % pureza
- *Caudal gas de purga*: 50 ml/min
- *Rango de temperaturas*: Tª ambiente – 500 °C
- *Velocidad de calentamiento ensayo calorimétrico*: 10 °C/min
- *Velocidad de calentamiento en pretratamiento*: 5 °C/min

- *Velocidad de enfriamiento ensayo calorimétrico:* se seleccionó un enfriamiento rápido que el equipo realiza alrededor de 60 °C/min. El motivo de seleccionar una velocidad de enfriamiento más rápido que en el caso de la fusión se fundamenta en que los problemas de congelación de las sales fundidas se producen en puntos fríos de la planta. Estos puntos fríos pueden deberse a un mal diseño de los sistemas de traceado, un mal funcionamiento de los mismos o un error del operador. En cualquier caso, en estos puntos las sales entran en contacto con temperaturas mucho más bajas que su punto de fusión lo que hace que se produzca un enfriamiento rápido [285, 286]. No existen datos publicados relativos a las condiciones en que se producen los problemas de congelación de las sales por lo que, para marcar la diferencia entre el proceso de fusión y congelación, se ha tomado una velocidad de enfriamiento cinco veces superior a la de calentamiento.
- Velocidad de enfriamiento en pretratamiento: 5 °C/min

Los resultados de las calorimetrías se fueron registrando en un ordenador a través del software de manejo del equipo Q20. Una vez finalizados los ensayos, el tratamiento de datos para determinar el punto de fusión y congelación se hizo mediante el software *Universal Analysis*® de TA Instruments.

### **5.1.3.Determinación de la estabilidad térmica**

En este apartado se procederá a explicar el fundamento del método seleccionado para determinar la estabilidad térmica de los fluidos estudiados en esta tesis, así como el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo estos ensayos. Para cuantificar la estabilidad térmica de los fluidos vamos a tomar como criterio la temperatura máxima a la que podemos operar con el fluido sin que sufra degradación.

#### **5.1.3.1. Fundamento del método: termogravimetría**

Para estudiar la estabilidad térmica de los fluidos considerados en la tecnología termosolar, generalmente se utiliza también el análisis térmico y concretamente una técnica denominada termogravimetría denominada comúnmente TGA por sus siglas en inglés (*Thermogravimetric Analysis*) [68]. Como se puede ver en la [Tabla 14](#), en una termogravimetría la propiedad que se monitoriza con la variación de temperatura es la masa. Esta técnica permite cuantificar la ganancia o pérdida de peso de una determinada sustancia. Estas variaciones de masa tienen su origen en



distintos procesos como puede ser simplemente la degradación de la muestra dando lugar a especies gaseosas, deshidratación, evaporación, adsorción por parte de la atmósfera, etc.

El equipo en el que se llevan a cabo este tipo de ensayos se denomina termobalanza o analizador termogravimétrico. Un equipo de este tipo siempre contiene una balanza electrónica, un horno, un programador de temperatura, un sistema de atmósfera controlada y suele estar conectado a un ordenador en el que, mediante un software compatible, se programan los parámetros del ensayo y se registran los resultados [284].

Existen multitud de termobalanzas, y las principales diferencias entre ellas radican en la balanza que puede ser en forma de viga, de viga voladizo, de muelle, etc. Otra diferencia se encuentra en la temperatura máxima a la que pueden trabajar y esto viene determinado por los materiales utilizados para el horno. La disposición del portamuestras, también denominado crisol, es otro parámetro que diferencia unos equipos de otros, y que puede estar colocado encima, debajo o en paralelo con la balanza [287]. El equipo utilizado en esta investigación ha sido una termobalanza modelo SDT - Q600 de *TA Instruments* y sus elementos más importantes se muestran de manera detallada en la *Figura 69*.

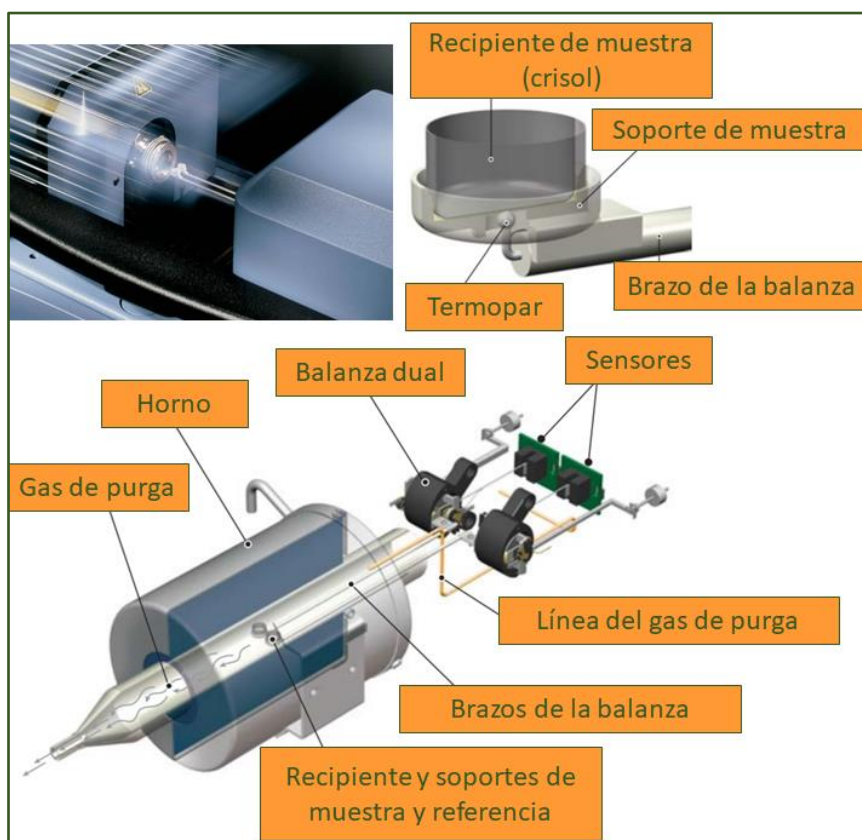


Figura 69. Elementos de un equipo de análisis termogravimétrico. Fuente: *TA Instruments* [288]



Como se puede ver, en este caso se dispone de dos soportes para muestras conectados a la balanza. En uno se sitúa la muestra de estudio y el otro se corresponde con la referencia. Este sistema permite eliminar las variaciones de peso asociadas a los elementos soporte permitiendo una mayor exactitud y precisión en las medidas. También permite el ensayo simultáneo de dos muestras funcionando como una termobalanza común de una sola balanza. El horno está dispuesto de manera horizontal y se desliza para integrar las balanzas en su interior o sacarlas para la carga y descarga de muestra. El sistema tiene una línea de entrada de gas de purga que desemboca en el interior del horno y permite introducir cualquier atmosfera de interés durante el ensayo. Esta corriente de gas desplaza los posibles productos de degradación que se generen en las muestras evitando por un lado que puedan quedar depositados sobre el sistema llevando a errores en la monitorización del peso y por otro, protegiendo los elementos del sistema del posible ataque de estos productos. El rango de temperaturas del equipo Q600 está limitado entre temperatura ambiente y puede alcanzar temperaturas superiores a 1500 °C.

En este equipo, la muestra de estudio se sitúa en un crisol abierto lo cual permite que esta interactúe con la atmósfera interna y, por tanto, es posible estudiar el efecto de la misma en la estabilidad de la muestra.

El equipo SDT - Q600 utilizado en esta tesis es un equipo dual, es decir, realiza de manera simultánea la calorimetría de barrido diferencial y la termogravimetría de las muestras estudiadas [288]. La sensibilidad que tiene en cuanto a su funcionamiento como DSC es muy inferior al del equipo Q20, por lo que se ha utilizado exclusivamente para llevar a cabo termogravimetrías.

La curva típica de estabilidad térmica muestra la pérdida de masa con la temperatura que puede estar provocada por reacciones de descomposición, pérdida de agua de cristalización, reducción de óxidos, secado, evaporización etc. En algunos casos es posible observar ganancia de masa cuando la muestra reacciona con la atmósfera.

Para determinar el punto de estabilidad de una sustancia es necesario establecer un criterio. En la literatura relativa a fluidos para termosolar no existe un criterio establecido. Encontramos estudios que toman como temperatura máxima de estabilidad aquella para la que la muestra ha perdido un porcentaje determinado de su peso inicial. En bibliografía encontramos que este porcentaje suele fijarse en 1% o 3% [96, 152, 225, 289]. Para ello, como se puede ver en la *Figura 70*, los resultados obtenidos de la termogravimetría se representan como el porcentaje de peso de la muestra frente a la temperatura, de manera que se puede establecer la temperatura de degradación de manera sencilla independientemente del porcentaje de pérdida que se escoja como criterio.

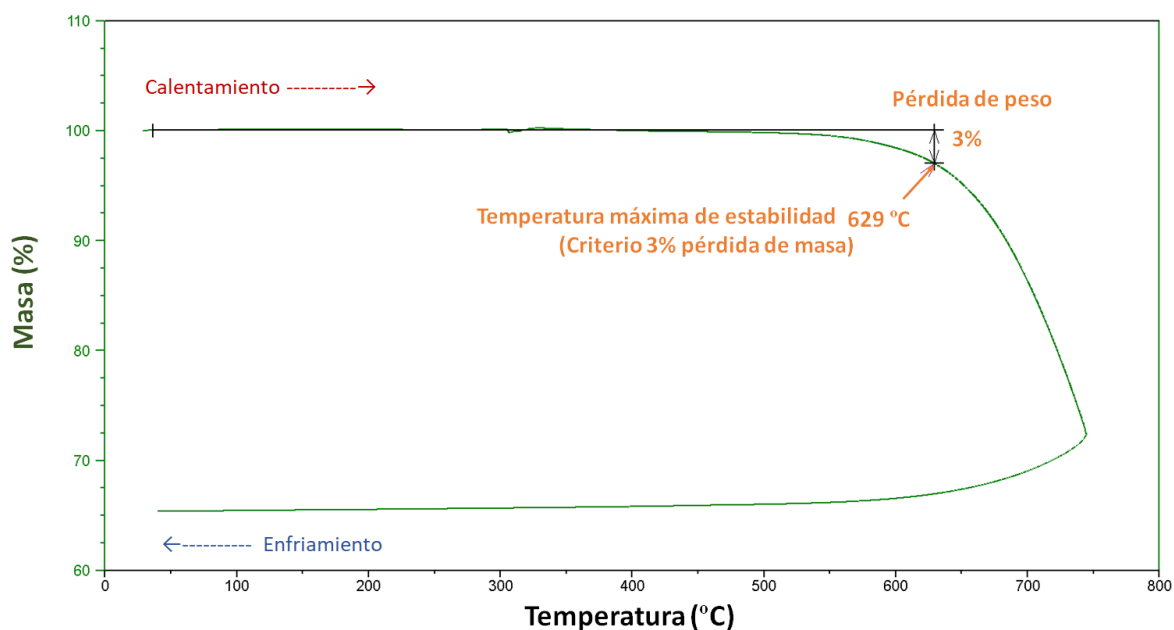


Figura 70. Curva de TGA de un fluido de almacenamiento termosolar. Temperatura máxima de estabilidad definida siguiendo el criterio correspondiente a una pérdida del 3% de la masa de la muestra.

En este estudio de tesis, a fin de ser más restrictivos, se establece un criterio del 1% para definir la temperatura de degradación de los carbonatos fundidos estudiados. Por tanto, la estabilidad térmica de mezclas estudiadas tendrá como límite la temperatura a la que se pierde un 1% de su masa.

Sin embargo, es importante tener en cuenta, que los ensayos realizados en la termobalanza no son directamente extrapolables a una planta industrial ya que la degradación observada en estos equipos suele ser mayor que la que se produce a medida que vamos aumentando la escala. Olivares, Chen y sus colaboradores analizaron la degradación del ETCA en un ensayo termogravimétrico en termobalanza y en un dispositivo de mayor tamaño a escala laboratorio [99, 290]. Encontraron que la pérdida de masa, en aparentemente en las mismas condiciones de ensayo, era mucho mayor en la termobalanza que en el ensayo a mayor escala. Concretamente obtuvieron una pérdida de masa en la termobalanza de 5,1 % mientras que en el otro ensayo sólo registraron pérdidas de 0,32%. Analizando el procedimiento en uno y otro caso llegaron a la conclusión que el origen de estas diferencias se encontraba en el caudal de gas de purga específico. El caudal de purga específico lo definen como el cociente entre el flujo de gas y la masa de muestra. Las condiciones de masa, flujo de gas y flujo de gas específico correspondientes a los ensayos de Olivares et. al se muestran en la *Tabla 15*.

Tabla 15. Cambio de escala de los ensayos de degradación de Olivares et al. Condiciones de masa, caudal de gas de purga y caudal de gas de purga específico. Fuente: [99, 290]

	Termobalanza (Escala analítica)	Reactor (Escala laboratorio)
Tamaño de muestra (mg)	30	20000
Caudal de gas de purga (ml/min)	20	760
Relación (caudal de gas de purga / tamaño muestra) (mg/ml/min)	0,7	0,038
Pérdida de masa (%)	5,1	0,32

Según sus conclusiones, cuanto mayor es la corriente de gas de purga en relación a la cantidad de muestra, mayor es la degradación de las sales. Esto es lógico ya que a medida que se van generando productos de la reacción de degradación son arrastrados fuera del medio por la corriente de gas evitando que se alcance el equilibrio.

Por ello se debe tener en cuenta que los resultados presentados en esta investigación respecto a la degradación del ETCA son interesantes a fin de poder establecer comparaciones con otros fluidos ensayados en termobalanza en condiciones similares, sin embargo, no debe asumirse que se obtendrían los mismos resultados si se implantará el ETCA en una planta termosolar industrial. Antes de llegar a esa fase sería necesario estudiar el comportamiento del fluido en instalaciones de mayor escala (planta piloto, planta de demostración) de manera que las condiciones de ensayo se asemejaran más a las industriales.

#### 5.1.3.2. Procedimiento de los ensayos termogravimétricos

##### ❖ Verificación

La verificación necesaria en un ensayo termogravimétrico incluye dos parámetros: la masa y la temperatura.

Para la verificación de la temperatura se aprovechó la función de calorímetro de barrido diferencial del equipo Q600 y se utilizó la temperatura de fusión del zinc como medio de verificación. Como ya se indicó, la temperatura de fusión de este elemento es 419,5 °C y el criterio de aceptación se mantiene igual que en el caso del DSC Q20:  $\pm 1$  °C.

Cuando esta señal no cumple los criterios de verificación impuestos será necesario llevar a cabo una calibración completa del equipo siguiendo las instrucciones del fabricante *TA Instruments*.

Para la verificación de la masa se cuenta con unas pesas de alúmina calibradas. La balanza dual del equipo se calibra periódicamente y tras la calibración tiene una incertidumbre en la pesada de 0,001 mg. Si la verificación del peso no cumple los límites impuestos por la incertidumbre definida de la balanza sería necesaria una nueva calibración externa.

#### ❖ Muestras

Para cada análisis se toma una muestra de entre 5 y 10 mg y se introduce en un crisol de cuarzo que queda abierto a la atmósfera.

#### ❖ Parámetros de ensayo

En todos los ensayos termogravimétricos realizados se han definido los siguientes parámetros:

- *Gas de purga:* Aire
- *Caudal gas de purga:* 100 ml/min
- *Rango de temperaturas:* Tª ambiente – 900 °C
- *Velocidad de calentamiento:* 10 °C/min
- *Velocidad de enfriamiento:* dado que el equipo Q600 no cuenta con un sistema de refrigeración, el enfriamiento de los ensayos termogravimétricos se deja libre. Esto quiere decir que el sistema va enfriándose sin ningún tipo de control hasta alcanzar la temperatura ambiente. Este enfriamiento se ha estimado que se produce a una velocidad aproximada de 9 °C/min. La velocidad de enfriamiento no es importante en este tipo de ensayos ya que al ser un sistema abierto a la atmósfera los compuestos generados durante el calentamiento que suponen una pérdida de masa (compuestos gaseosos) son arrastrados por el gas de purga por lo que no es posible que vuelvan a incorporarse mediante la reacción inversa durante el enfriamiento.

Los resultados de los ensayos termogravimétricos se fueron registrando en un ordenador a través del *software* de manejo del equipo Q600. Una vez finalizado los ensayos el tratamiento de datos para determinar la temperatura de estabilidad de las distintas mezclas se hizo mediante el *software Universal Analysis®* de TA Instruments.

#### 5.1.4. Determinación de la densidad

En este apartado se procederá a explicar el fundamento del método utilizado para determinar la densidad de las distintas sales estudiadas en esta tesis, así como el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo los ensayos.

##### 5.1.4.1. Fundamento del método: picnometría

La picnometría es una técnica para medir la densidad que está basada en la utilización de un recipiente de volumen perfectamente conocido, el picnómetro, y una balanza de precisión (ver *Figura 71*). La metodología para determinar la densidad de líquidos a temperatura ambiente es extremadamente sencilla ya que en esos casos tan sólo es necesario pesar el picnómetro vacío y una vez se ha llenado hasta la marca de enrasado con la sustancia de estudio. Dado que el volumen es conocido, la densidad se determina dividiendo la diferencia de pesos (picnómetro lleno y vacío) entre su volumen [291].



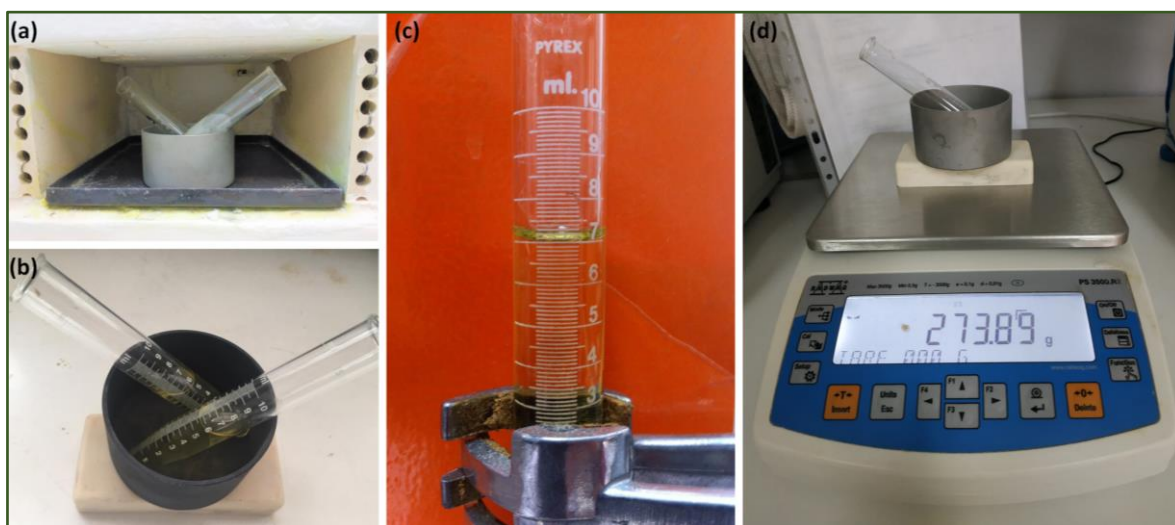
*Figura 71. Imagen de un picnómetro (izquierda) y elementos para determinar la densidad de un líquido mediante picnometría (derecha).*

La mezcla de carbonatos objeto de esta tesis tiene un punto de fusión alrededor de los 400 °C, por lo que la sencillez de la picnometría se complica por la dificultad de trabajar con líquidos a alta temperatura. Por ello, el grupo de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados, donde se ha desarrollado esta tesis, ha desarrollado hace años un método para la determinación de la densidad de líquidos basado en la técnica del picnómetro, pero modificada para adecuarla al manejo de los fluidos a alta temperatura.

Las principales diferencias se encuentran en que en lugar de un picnómetro se ha utilizado un tubo de ensayo graduado volumétricamente (Ver *Figura 72*). Esto permite que al inicio del ensayo se disponga en su interior la muestra de carbonatos en estado sólido y que una vez fundido se pueda determinar el volumen ocupado. Por tanto, al contrario que en la picnometría tradicional, no llenamos el tubo de ensayo hasta un volumen determinado, si no que introducimos una cantidad de muestra y una vez alcanza las condiciones de ensayo vemos el volumen que ocupa. Esta pequeña variación en el método permite a su vez que se pueda determinar la densidad de una misma mezcla a distintas temperaturas. En el siguiente apartado se explicará el procedimiento experimental de manera detallada.

#### 5.1.4.2. Procedimiento de los ensayos de determinación de la densidad

En la *Figura 72* se muestran todos los elementos necesarios para llevar a cabo la determinación de la densidad de las sales estudiadas en esta tesis.



*Figura 72. Elementos para la determinación de la densidad de las sales fundidas y su disposición durante el procedimiento de medida: (a) Tubos de ensayo con las muestras de sales en la cámara de mufla, (b) tubos de ensayo con las sales fundidas tras isoterma a la temperatura de determinación de la densidad, (c) tubo de ensayo con la sal fundida dispuesto para determinar el volumen y (d) Tubo de ensayo con la sal fundida para determinar la masa*

Se han utilizado tubos de ensayo de borosilicato con un volumen máximo de 15 ml. Estos tubos de ensayo con los carbonatos fundidos a alta temperatura se han mantenido en una mufla hasta alcanzar la temperatura seleccionada para cada medida de densidad. Los tubos de ensayo con la muestra de sales se introdujeron en unas vasijas de acero inoxidable (ver *Figura 72.a*) que actúan como método de sujeción para evitar derrames en la cámara de la mufla. Se utilizó una vasija similar

para pesar los tubos de ensayos con las sales fundidas en cada una de las determinaciones de densidad realizadas.

En primer lugar, se registró el peso de la vasija que se va a utilizar como soporte durante las pesadas y los tubos de ensayos que van a contener las muestras (ver *Figura 72.d*). Se introdujeron aproximadamente 10 gramos de muestra en los tubos de ensayo que se colocaron por duplicado en una vasija de acero inoxidable, se introdujeron en la mufla y se calentaron hasta 430 °C para proceder al primer fundido de la muestra. Se mantuvieron en estas condiciones durante dos horas. Una vez fundidas, la temperatura de la mufla se subió hasta la primera temperatura de determinación de la densidad (450 °C) y se mantuvo isoterma nuevamente dos horas. Transcurrido este tiempo, se saca uno de los tubos de ensayo con la muestra e inmediatamente se registra el volumen de líquido en el tubo de ensayo (ver *Figura 72.c*). A continuación, el tubo de ensayo se coloca en la vasija para pesadas y se pesa en la balanza de precisión, registrando a continuación el peso (ver *Figura 72.d*). Se vuelve a introducir el tubo de ensayo en la mufla y se realiza el mismo procedimiento con el segundo tubo de ensayo. Una vez que tenemos las dos muestras en la mufla, subimos la temperatura de la misma hasta la siguiente temperatura de interés y se va repitiendo el mismo procedimiento.

El hecho de pesar las muestras en cada determinación de densidad evita errores debidos a posibles pérdidas de masa por reacciones de degradación de las muestras durante la experimentación. De esta manera, en cada medida de densidad tenemos la masa real de sal fundida en ese momento.

La densidad a cada una de las temperaturas se determina por tanto aplicando la *Ecuación 70*.

$$\rho = \frac{m_{total} - m_{t,e} - m_{v,p}}{V_{t,e}} \quad \text{Ecuación 70}$$

Donde  $\rho$  es la densidad a una determinada temperatura,  $m_{total}$  es la masa total que incluye la vasija utilizada para pesar, la masa del tubo de ensayo y la masa de la sal fundida.  $m_{t,e}$  es la masa del tubo de ensayo,  $m_{v,p}$  es la masa de la vasija de pesadas y  $V_{t,e}$  es el volumen de sal fundida registrado en el tubo de ensayo. Todas las densidades se han llevado a cabo por duplicado y se ha tomado el valor medio como la densidad a cada temperatura.

### ❖ Verificación

Las verificaciones necesarias durante la determinación de la densidad incluyen la verificación correspondiente a la balanza de precisión y a la temperatura del horno mufla.

La balanza de precisión se verifica anualmente mediante un juego de pesas calibradas. La máxima desviación permitida es de 0.0005 g.

La temperatura de la mufla se verifica periódicamente mediante un termopar patrón. El procedimiento se basa en fijar una temperatura en la cámara de la mufla mediante el controlador y una vez estabilizada verificar mediante el termopar patrón la temperatura real en el interior de la mufla. La posible variación detectada se corrige introduciendo en el controlador la temperatura ya corregida.

### ❖ Muestras

Para cada análisis se toma una muestra de alrededor de 10 gramos y se introduce en un tubo de ensayo graduado volumétricamente (Ver *Figura 72*).

### ❖ Parámetros de ensayo

En todos los ensayos de densidad realizados se han definido los siguientes parámetros:

- *Atmósfera*: Aire (sin renovación de atmósfera en la cámara de la mufla)
- *Rango de temperaturas*: 450 °C – 650 °C
- *Tiempo condiciones isothermas*: 2 horas

#### **5.1.5.Determinación del calor específico**

En este apartado se procederá a explicar el fundamento del método seleccionado para determinar el calor específico de los fluidos estudiados en esta tesis, así como el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo estos ensayos.

##### *5.1.5.1. Fundamento del método: calorimetría de barrido diferencial modulada*

Para determinar el calor específico de fluidos para almacenamiento térmico, generalmente se utiliza una técnica de análisis térmico. Esta técnica es una variedad de la calorimetría de barrido diferencial (DSC) explicada previamente y se denomina calorimetría de barrido diferencial modulada (MDSC). El equipo utilizado es el mismo explicado en la *sección 5.1.2 Determinación de la*



*temperatura de fusión y congelación* (Ver *Figura 67*). En el MDSC, al igual que en el DSC puro, también se monitoriza la diferencia de flujo de calor absorbido o cedido por la muestra la referencia en función del tiempo y la temperatura. Sin embargo, en este caso el programa de temperaturas aplicado es diferente, concretamente se superpone una señal sinusoidal sobre la rampa lineal normal, de manera que la señal media de temperatura varía constantemente pero no de manera lineal. El efecto global es como si se estuvieran llevando a cabo dos experimentos simultáneos, un DSC normal y otro con velocidad de calentamiento/enfriamiento sinusoidal. La velocidad de cada uno de los efectos depende de tres parámetros definidos por el operador:

- Velocidad lineal calentamiento/enfriamiento: 0 – 100 °C/min.
- Periodo del modulado u oscilación: 10 – 100 segundos.
- Amplitud del modulado u oscilación:  $\pm 0,01 - 10$  °C

Los rangos especificados de estos tres parámetros son propios del equipo utilizado en esta investigación y pueden variar cuando se utilizan otros equipos comerciales.

En la *Figura 73*, se muestra de manera gráfica la evolución de las distintas señales que se generan durante un ensayo MDSC. En este caso los parámetros seleccionados son una velocidad lineal de calentamiento de 1 °C/min, periodo de oscilación de 30 segundos y una amplitud del modulado de  $\pm 1$  °C.

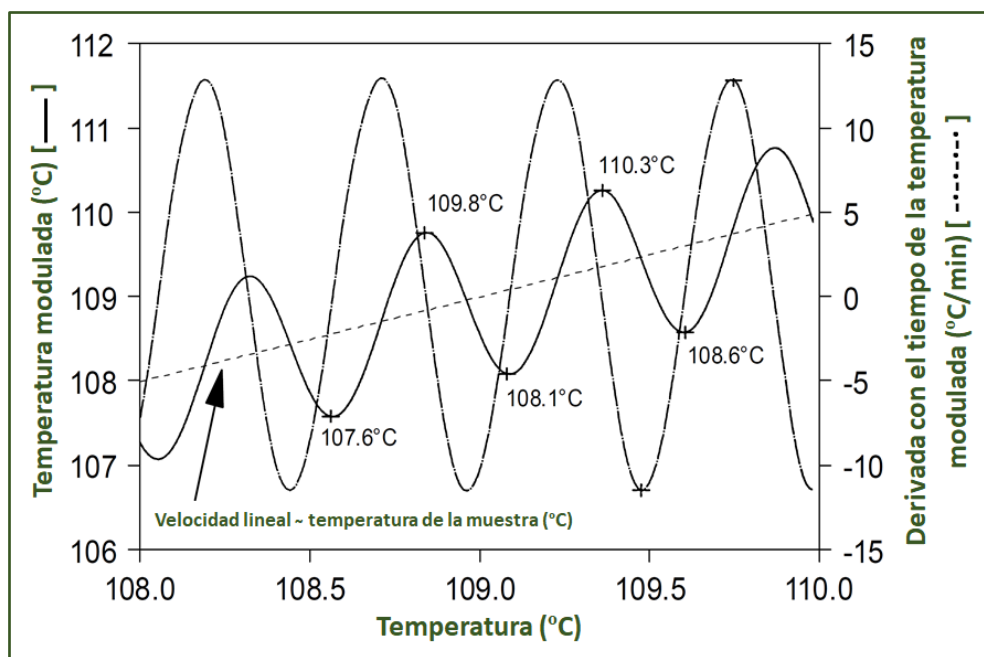


Figura 73. Perfil de calentamiento típico de un ensayo MDSC. Fuente: TA Instruments [292]

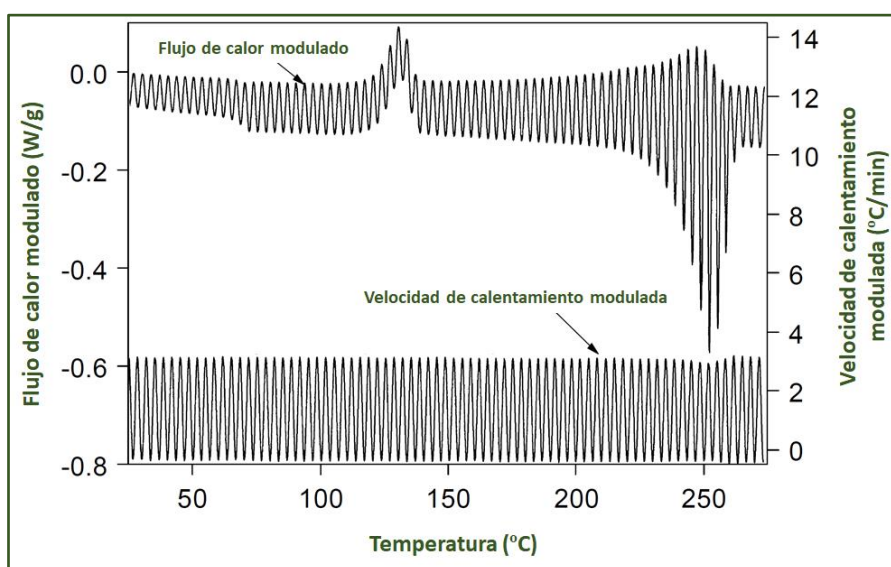
Aunque la temperatura de la muestra variará de manera oscilatoria, las señales se representan frente a la temperatura media registrada por el termopar de la muestra y que coincide con la línea de trazos en la *Figura 73*.

El flujo de calor en un ensayo MDSC sigue la siguiente ecuación:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \cdot \beta + f(T, t) \quad \text{Ecuación 71}$$

Donde  $dQ/dt$  es el flujo de calor total,  $C_p$  es el calor específico de la muestra,  $\beta$  es la velocidad de calentamiento/enfriamiento lineal y  $f(T, t)$  es el flujo de calor debido a procesos cinéticos (depende de la temperatura y del tiempo). Comúnmente al primer término se le denomina flujo de calor reversible y al segundo flujo de calor irreversible.

El método de calorimetría de barrido diferencial modulado permite determinar los dos componentes del flujo de calor. Por un lado, a partir de la velocidad media de calentamiento/enfriamiento se determina el flujo de calor total. Por otro lado, a partir de la velocidad de calentamiento/enfriamiento se obtiene el flujo de calor reversible que es debido al calor específico de la muestra. El flujo de calor irreversible se puede determinar por diferencia de los dos anteriores. La *Figura 74* muestra las señales brutas de un ensayo MDSC, a partir de ellas habría que realizar complejos cálculos para el flujo de calor en sus partes reversible e irreversible.



*Figura 74. Señales brutas de flujo de calor y velocidad de calentamiento modulados en un ensayo MDSC. Fuente: TA Instruments [292]*

Afortunadamente, los softwares desarrollados para el manejo de estos equipos de análisis térmico, realizan los cálculos internamente, lo que nos permite obtener los valores de  $C_p$  tan sólo definiendo adecuadamente los parámetros del ensayo.

Durante el ensayo, el software va determinando continuamente la  $C_p$  siguiendo la siguiente expresión [292]:

$$C_p = K_{Cp} \cdot \frac{Q_{amp}}{T_{amp}} \cdot \frac{MP}{2\pi} \quad \text{Ecuación 72}$$

Donde:  $K_{Cp}$  es una constante de calibración del equipo,  $Q_{amp}$  es la amplitud del flujo de calor modulado,  $T_{amp}$  es la amplitud de la temperatura modulada y MP es el periodo de modulación.

Los parámetros que los operadores tenemos que definir en un ensayo MDSC son la temperatura a la que queremos determinar el calor específico, la amplitud del modulado de la temperatura y el periodo de modulación.

En *Figura 75* se puede ver la gráfica de un ensayo MDSC que nos permite ver de manera directa el valor de  $C_p$  de la sustancia de estudio. Es común que la gráfica muestre ligeras variaciones en el valor del calor específico por lo que generalmente se toman varios valores y se calcula la media.

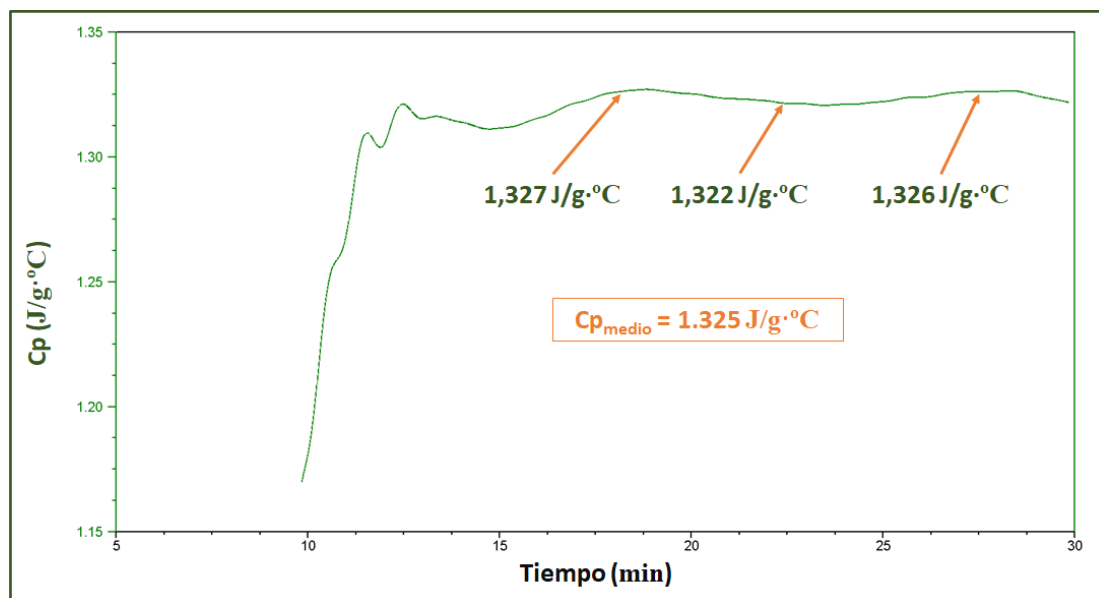


Figura 75. Valores de calor específico de un fluido de almacenamiento termosolar obtenido mediante un ensayo MDSC.

#### 5.1.5.2. Procedimiento de los ensayos calorimetría de barrido diferencial modulada

##### ❖ Verificación

Además de las verificaciones de las señales de flujo de calor y temperatura especificadas en la *sección 5.1.2.2*, antes de realizar un ensayo MDSC es necesario calibrar el equipo en las mismas condiciones en las que se va a operar a continuación. Para ello se utiliza como material de referencia el zafiro y se lleva a cabo la determinación de su  $C_p$  estableciendo los mismos parámetros de ensayo y a la misma temperatura a la que se quiere determinar el calor específico de nuestra muestra.

Dado que es un material de referencia disponemos de la recta de calibrado de su calor específico en función de la temperatura (ver *Figura 76*), por lo que una vez realizado el ensayo comparamos el valor experimental obtenido con su valor teórico de la recta de calibrado.

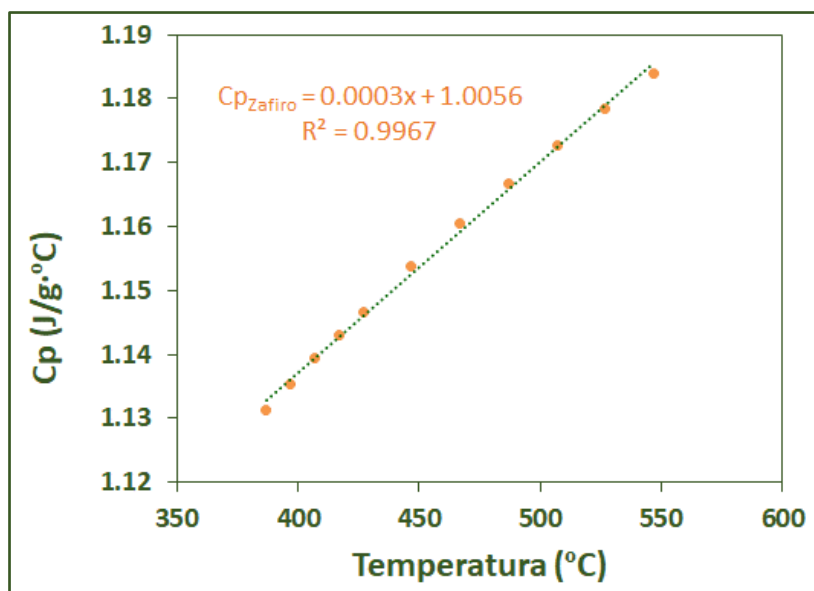


Figura 76. Recta de calibrado de la variación de la  $C_p$  del zafiro con la temperatura.

El cociente entre el calor específico experimental y tabulado del zafiro es la constante de calibración que debemos introducir en el equipo DSC para llevar a cabo la calorimetría de barrido diferencial modulada. Tras el calibrado se vuelve a determinar la  $C_p$  del zafiro para confirmar el correcto funcionamiento del equipo y la validez de la calibración. Para dar por válido el calibrado el criterio de aceptación se fijó en un  $\pm 1\%$  del valor de  $C_p$  tabulado.

Este procedimiento hay que llevarlo a cabo para cada una de las temperaturas a las que determinamos el calor específico de las muestras.

Si los resultados de la verificación no cumplen los criterios de aceptación será necesario llevar a cabo una calibración completa del equipo DSC siguiendo las instrucciones del fabricante *TA Instruments*.

#### ❖ Muestras

Para cada análisis se toma una muestra de entre 5 y 8 mg y se introduce en un crisol de aluminio que se cierra herméticamente. Es importante asegurarse que la muestra sea suficiente para cubrir el fondo del crisol.

#### ❖ Parámetros de ensayo

En todos los ensayos MDSC realizados se han definido los siguientes parámetros:

- *Gas de purga*: nitrógeno 99,99 % pureza
- *Caudal gas de purga*: 50 ml/min
- *Rango de temperaturas*: Tª ambiente – 500 °C (El fabricante no aconseja la determinación de valores de calor específico a temperaturas superiores a 500 °C). Cada ensayo se realiza en condiciones isoterma.
- *Amplitud del modulado*: 0,5 °C/min
- *Periodo del modulado (PM)*: 130 segundos
- *Tiempo de ensayo modulado*: 20 minutos

Los resultados de las calorimetrías se fueron registrando en un ordenador a través del software de manejo del equipo Q20. Una vez finalizado los ensayos el tratamiento de datos para determinar el valor del calor específico a cada temperatura se hizo mediante el software *Universal Analysis®* de *TA Instruments*.

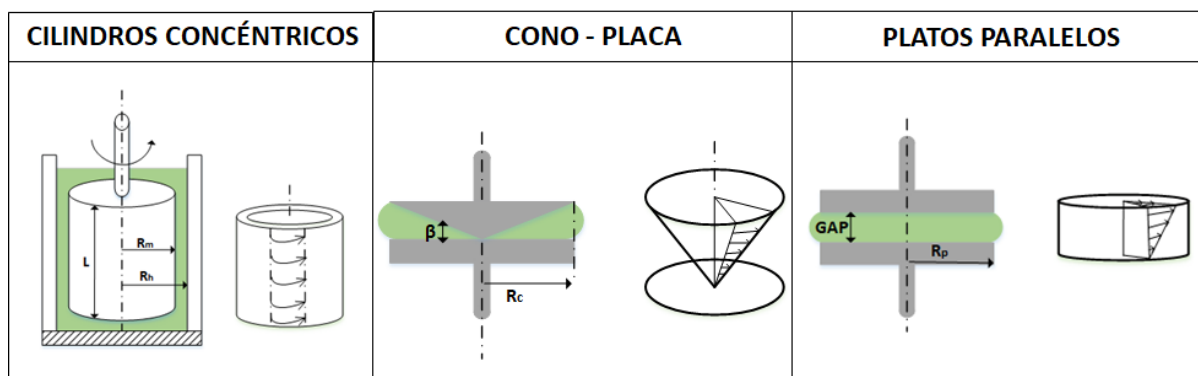
### **5.1.6.Determinación de la viscosidad**

#### *5.1.6.1. Fundamento del método: método rotacional*

En los equipos que utilizan el método rotacional se mide el esfuerzo de torsión necesario para producir una determinada velocidad angular y a partir de esta información se obtiene la viscosidad del fluido. Este tipo de equipos consta de dos elementos que están separados por el fluido sobre el que se quiere medir la viscosidad. El movimiento de uno de los dos elementos provoca un gradiente de velocidades a lo largo del fluido. Para determinar la viscosidad del fluido se mide el esfuerzo

necesario para producir una determinada velocidad angular. En función de cuáles son estos dos elementos, los reómetros rotatorios se clasifican en tres tipos, como se muestra en la *Figura 77*:

- Reómetros de cilindros concéntricos
- Reómetros de cono – placa
- Reómetros de platos paralelos



*Figura 77. Tipos de reómetros rotatorios en función de su geometría y distribución de la velocidad de cizalla en cada una de ellas.*

En todos los equipos rotatorios, hay ciertos parámetros que son medidos y otros que se calculan en función de los primeros y la respuesta de la muestra estudiada. Entre los parámetros medidos se tiene:

- Torque o par de fuerzas (M). El torque es la fuerza que aplicamos sobre el fluido para conseguir que éste rote. Como se puede ver en la *Ecuación 73* y *Figura 78*, éste depende de la fuerza aplicada, de la distancia entre el punto de pivotación o eje de giro y el punto de aplicación de la fuerza y del ángulo que forma esta línea con el eje de aplicación de la fuerza.

$$M = r \cdot F \cdot \sin \alpha \quad \text{Ecuación 73}$$

- Ángulo de desplazamiento ( $\theta$ ), es el ángulo que se desplaza el fluido por acción del torque.
- Velocidad angular ( $\Omega$ ). Cuantifica la variación del ángulo de desplazamiento con el tiempo.

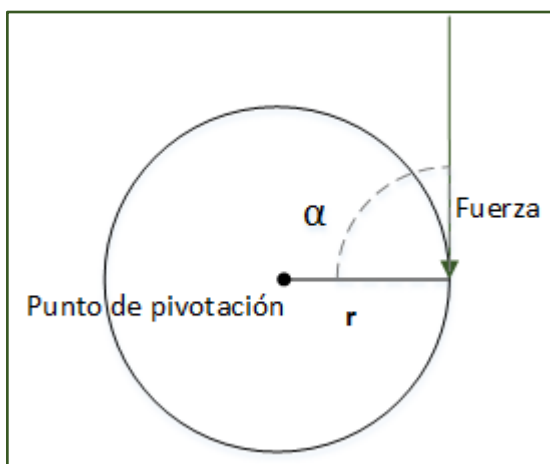


Figura 78. Esquema de las variables implicadas en el torque o par de fuerzas aplicado por un reómetro rotatorio.

Los parámetros que se calculan en función de la respuesta de la muestra son:

- Esfuerzo cortante o de cizalla ( $\sigma$ ). Que es el producto del torque y una constante, denominada constante del esfuerzo constante que depende de la geometría utilizada.

$$\sigma = M \cdot K_{\sigma} \quad \text{Ecuación 74}$$

- Tensión de deformación ( $\gamma$ ) es la deformación que sufre el fluido debido al desplazamiento angular. Se determina multiplicando el ángulo de desplazamiento por la constante de tensión de deformación que igual que la anterior, depende de la geometría empleada en el reómetro.

$$\gamma = \theta \cdot K_{\gamma} \quad \text{Ecuación 75}$$

- Velocidad de cizalla o de deformación ( $\dot{\gamma}$ ). Se calcula como el producto de la velocidad angular y la constante de velocidad de cizalla.

$$\dot{\gamma} = \Omega \cdot K_{\dot{\gamma}} \quad \text{Ecuación 76}$$

- Viscosidad dinámica o absoluta ( $\mu$ ), que como ya se dijo es el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla. Teniendo en cuenta las expresiones indicadas, la ecuación quedaría como:

$$\mu = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{M}{\Omega} \cdot \frac{K_{\sigma}}{K_{\dot{\gamma}}} \quad \text{Ecuación 77}$$

En esta investigación se ha utilizado una geometría de platos paralelos para la determinación de la viscosidad de los fluidos estudiados por lo que a continuación se explican las particularidades de esta geometría. En ella, el fluido se sitúa entre dos placas, la que está situada en la parte inferior permanece estática mientras que la superior es la que gira. El fluido más cercano a la placa superior tendrá una mayor velocidad que aquel que está pegado a la placa inferior, por lo que la cizalla se produce desde abajo hacia arriba. Estos equipos permiten fijar la distancia entre las dos placas y por tanto el espesor de la muestra (GAP). Este parámetro es importante para la determinación de la viscosidad y dependerá en gran manera del tipo de fluidos con el que estemos trabajando. Cuando se trabaja con un fluido nuevo es necesario llevar a cabo una serie de pruebas iniciales para determinar el mejor valor del GAP ya que varía de gran manera dependiendo de si tenemos partículas en suspensión, si el fluido tiene tendencia a ser expulsado durante el giro, etc.

En este tipo de sistemas se puede determinar la velocidad de cizalla y la viscosidad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = M \cdot K_{\sigma} \quad K_{\sigma} = \frac{2}{\pi R_p^3} \quad \text{Ecuación 78}$$

$$\dot{\gamma} = \Omega \cdot K_{\dot{\gamma}} \quad K_{\dot{\gamma}} = \frac{R_p}{\text{GAP}} \quad \text{Ecuación 79}$$

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo por unidad de área o esfuerzo de cizalla,  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de deformación o velocidad de cizalla,  $M$  es el par de fuerzas aplicado,  $R_p$  es el radio del plato, GAP es la distancia entre placas y  $\Omega$  es la velocidad de giro.

El equipo utilizado en esta investigación ha sido un reómetro DHR 1 de *TA Instruments*. En la [Figura 79](#) se muestran varias imágenes de los elementos más importantes de este equipo incluida la geometría de placas paralelas utilizada.

Este reómetro consiste en una unidad rotacional y tiene equipado un sistema especial de calentamiento que permite realizar medidas hasta 550 °C. La temperatura en el interior de la cámara de medida se mantiene constante durante las medidas de viscosidad mediante un sistema de circulación de aire zero. La unidad rotacional dispone de un sistema de enfriamiento que lo protege de las altas temperaturas. El equipo permite seleccionar el tiempo de medida de la viscosidad, lo que permite optimizarlo para que el sistema sea lo más estable posible y asegurar que no hay variaciones en las condiciones experimentales.



El reómetro DHR-1 permite el acoplamiento de distintas geometrías (platos paralelos, cilindros concéntricos, etc.). En nuestro caso se ha utilizado una geometría de platos paralelos donde la muestra se coloca entre los dos platos (Ver *Figura 79 (b)*). Para poder realizar medidas a alta temperatura, nuestro sistema tiene acoplado un horno que deja encamisada la geometría y la muestra durante la medida asegurando el calentamiento y las condiciones isotermas del sistema (Ver *Figura 79 (c)*).

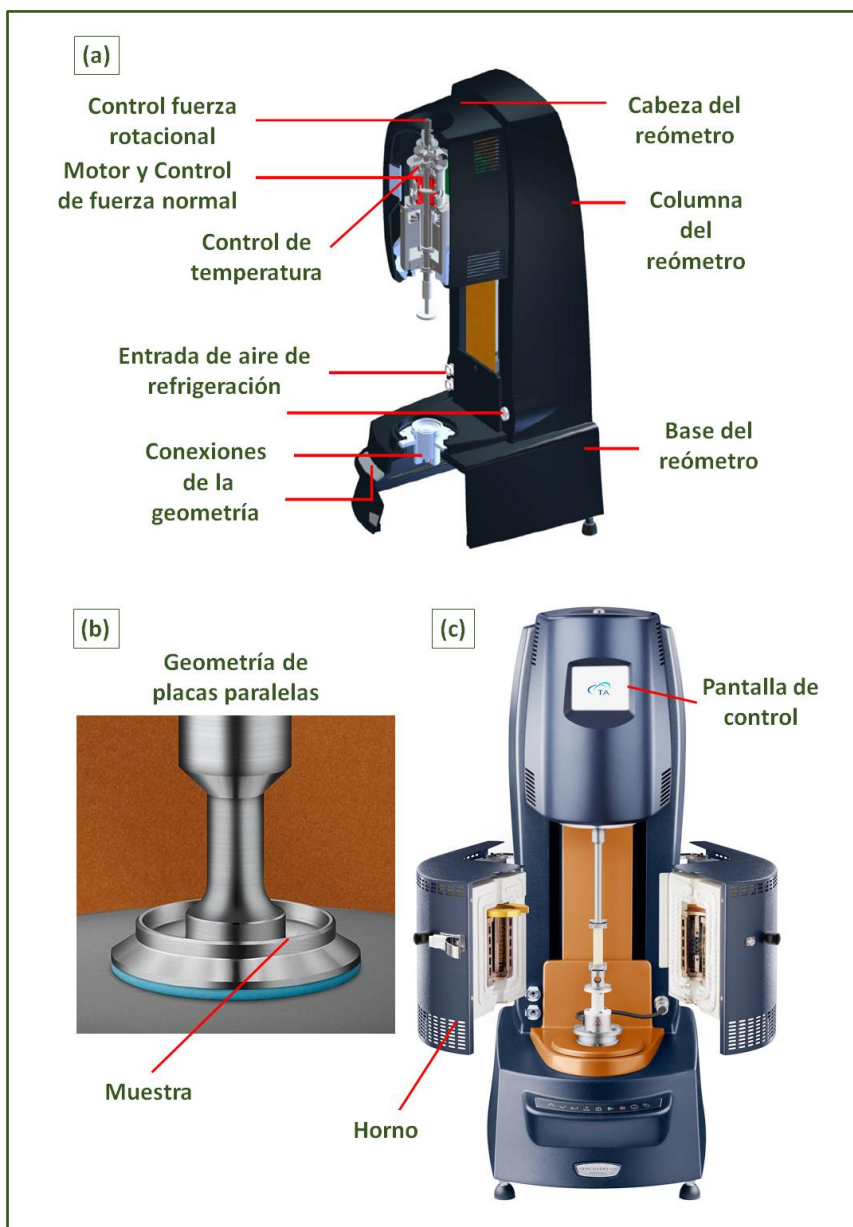


Figura 79. Esquema del reómetro basado en el método rotatorio utilizado en esta investigación. (a) Estructura externa y elementos internos. (b) Detalle de la geometría de placas paralelas. (c) Detalle del horno acoplado al reómetro para la determinación de viscosidad a alta temperatura.

El equipo está conectado a un ordenador y todo el manejo del mismo se hace a través del programa informático *TRIOS®*. A través de él se definen los parámetros de ensayo, se registran los resultados y permite el tratamiento de datos posterior.

#### *5.1.6.1. Procedimiento de los ensayos de determinación de la viscosidad*

##### ❖ Verificación

Antes de cada ensayo de viscosidad se llevan a cabo una serie de calibraciones del reómetro y de la geometría, todas ellas indicadas por el distribuidor (*TA Instruments*). Estas calibraciones se hacen de manera extremadamente sencilla a través del software *TRIOS®*.

##### Calibraciones del reómetro:

- Inercia
- Mapeo rotacional

##### Calibraciones de la geometría:

- Inercia
- Fricción
- Compensación de la temperatura
- Mapeo rotacional

Por otro lado, de manera periódica se verifica el funcionamiento del equipo midiendo la viscosidad de un fluido estandarizado que en nuestro caso es un aceite de silicona. Para la verificación utilizamos la geometría de platos paralelos y temperatura ambiente. La viscosidad del aceite en estas condiciones es de 956 mPa·s. El criterio de aceptación fijado para este ensayo de verificación es de  $\pm 1$  mPa·s. Si los resultados de la verificación no cumplen los criterios de aceptación será necesario llevar a cabo una calibración completa del equipo siguiendo las instrucciones del fabricante *TA Instruments*.

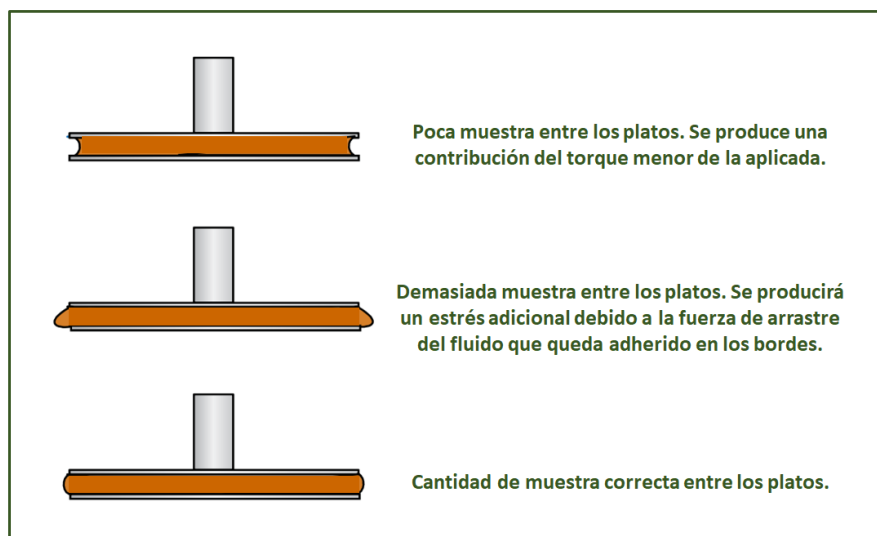
##### ❖ Muestras

Para cada ensayo se toma una muestra de alrededor de 1 gramo. Esta cantidad es suficiente para que, una vez fundido, llene el espacio entre las dos placas.

##### ❖ Parámetros de ensayo

Antes de comenzar el ensayo se hace una fusión de la mezcla calentándola hasta 500 °C y manteniéndolo durante 10 minutos. El objetivo es, además de fundir la mezcla, conseguir una

homogenización completa de la muestra. Posteriormente se enfría hasta 400 °C y se comprueba que la cantidad de muestra es adecuada y llena el espacio entre los dos platos. Si es necesario se elimina el exceso de muestra. Es muy importante que la cantidad de muestra utilizada sea correcta ya que cantidades de muestra en exceso y en defecto llevarán a errores en los valores de viscosidad determinados. En la *Figura 80* se muestra el aspecto de la geometría de platos paralelos cuándo se tiene la cantidad adecuada de muestra y cuándo se pone demasiada o demasiado poca.



*Figura 80. Ejemplos de cantidades de muestra en exceso, defecto y correcta para la determinación de la viscosidad con una geometría de platos paralelos.*

**Gas de refrigeración:** Aire zero (aire de extremada pureza libre de aceites y partículas con punto de rocío entre -10 °C y -20 °C).

**Caudal de aire:** 15 l/min

**Temperatura de ensayo:** 400 – 550 °C. (Se realizó un ensayo cada 25 °C dentro del rango de temperaturas definido).

**Espaciado entre platos (GAP):** 200 µm

**Diámetro de plato:** 25 mm

**Velocidad de cizalla:** 10 s<sup>-1</sup> – 1000 s<sup>-1</sup>

Los resultados de los ensayos de viscosidad se fueron registrando en un ordenador a través del *software* de manejo del equipo Discovery HR-1, *TRIOS*®. Una vez finalizados los ensayos, el tratamiento de datos para determinar la viscosidad de las distintas mezclas y a las distintas se hizo también mediante el *software* *TRIOS*®.

## 5.2. Estudio de compatibilidad de materiales con carbonatos fundidos a alta temperatura

### 5.2.1. Definición de los materiales de estudio

En esta investigación se ha estudiado la compatibilidad de distintos aceros inoxidables y aleaciones base níquel con el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos (32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Las características de todos los materiales seleccionados se ha descrito en profundidad en la [sección 3.4 Materiales de construcción para plantas termosolares de nueva generación](#). En la [Tabla 16](#), se detalla la composición de las aleaciones validadas.

Tabla 16. Composición (%peso) de las aleaciones estudiadas en la investigación

Aleación	Composición (%peso)									
	C	Si	Mn	P	S	Fe	Ni	Cr	Mo	Otros
HR3C	0.10	1.0	2.0	0.05	0.03	51.2	20.5	24.5	-	0,4 Nb; 0,25 N
SAN28	0.02	0.6	2.0	0.03	0.02	37.0	30.5	25.5	3.3	1 Cu
IN617	0.10	1.0	1.0	-	0.02	3.0	44.5	24.0	8.0	1 Cu; 1 Al; 0,006 B; 0,6 Ti; 12 Co
IN625	0.10	0.5	0.5	0.02	0.02	5.0	58.0	23.0	8.0	3,75 (Nb+Ta); 0,4 Al; 0,4 Ti; 1 Co
316L	0.03	0.8	1.7	0.05	0.03	64.9	13.0	17.0	2.5	-
347	0.06	0.3	1.4	0.02	0.01	70.3	9.0	18.0	0.2	0,17 Cu; 0,05 V; 0,5 (Nb + Ta)
310	0.04	0.5	1.5	0.02	0.00	53.5	19.0	25.0	0.4	-
321	0.07	0.8	2.0	0.05	0.03	68.3	10.0	18.0	-	0,1 N; 0,68 Ti

### 5.2.2. Preparación de los materiales para los ensayos de corrosión

Los materiales estudiados se dispusieron en forma de probetas cuadradas o rectangulares dependiendo de la disponibilidad de cada una de las aleaciones. A todas ellas se les hizo un orificio de 2 mm en uno de los extremos con el objetivo de poder colgarlas asegurando de esta manera la inmersión uniforme de toda la superficie en el medio corrosivo. En la [Tabla 17](#) se indican los tamaños medios utilizados en cada caso. El tamaño de las probetas no es un parámetro relevante en el comportamiento de las aleaciones dado que los resultados de los ensayos gravimétricos se normalizarán dándolos por unidad de superficie.

Todas las aleaciones utilizadas en esta investigación se prepararon superficialmente mediante desbaste con granulometría media de 370  $\mu\text{m}$ . Posteriormente se lavaron en un baño de ultrasonidos durante cinco minutos con alcohol isopropílico seguido de cinco minutos en agua desionizada.

A continuación, se procedió a pesar todas las probetas utilizando para ellos una balanza de precisión (*Radwag XA-110/2X*) y a medir todas sus dimensiones con un calibre electrónico tipo pie de rey (*Sylvac*). De esta manera se identifica el peso inicial y la superficie expuesta de cada una de las aleaciones.

Tabla 17. Dimensiones de las probetas de las aleaciones estudiadas.

Aleación	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Orificio (mm)	Superficie (cm <sup>2</sup> )
HR3C	10	10	3	2	3,0
SAN28	20	6	4	2	4,3
IN617	10	10	2	2	2,7
IN625	20	5	2	2	2,9
316L	20	10	2	2	5
347H	20	10	3	2	5,6
310H	20	10	3	2	5,6
321H	20	10	5	2	6,8

### 5.2.3. Ensayos de corrosión: gravimetría

Las mezclas de carbonatos para los ensayos de corrosión se prepararon de la misma manera explicada en el [apartado 5.1.1](#) de esta tesis. Las probetas superficialmente preparadas y lavadas se introdujeron en crisoles de alúmina, material que ha demostrado que es químicamente estable en contacto con este tipo de sales fundidas [293]. En cada ensayo se llenaron los crisoles con la mezcla de carbonatos hasta cubrir completamente las probetas. El conjunto de los crisoles con las probetas y las sales en estado sólido se introdujeron en un horno Carbolite® y se calentó hasta la temperatura de ensayo. Una vez alcanzada la temperatura se llevaron a cabo ensayos isoterms de 500 horas (corta duración) y 2000 horas (larga duración). Los distintos materiales fueron analizados gravimétricamente a los siguientes tiempos de ensayo: 24 h, 72 h, 168 h, 250 h, 500 h, 1000 h, 1500 h y 2000 h. Lógicamente, en el caso de los ensayos de corta duración el análisis gravimétrico terminó a las 500 horas de exposición.

A cada uno de los distintos tiempos se sacaron tres probetas de la mezcla de carbonatos, se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente y se lavaron en agua hirviendo para retirar todos los restos de sales. Una vez secadas mediante aire caliente se pesaron en una balanza de cinco decimales (*Radwag XA-110/2X*). La variación de masa se calculó utilizando la [Ecuación 80](#):

$$\frac{\Delta m}{S_0} = \frac{m_f - m_i}{S_0} \quad \text{Ecuación 80}$$

Donde  $\Delta m/S_0$  es la variación de masa por unidad de superficie de la probeta ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),  $m_f$  es el peso de la probeta tras el tiempo de exposición,  $m_i$  es el peso inicial y  $S_0$  es la superficie de la probeta determinada antes de comenzar el ensayo. La variación de masa considerada en los resultados será la media de las tres probetas analizadas para cada tiempo de ensayo.

Con los datos de variación de masa por unidad de masa determinados se calculó la tasa de corrosión utilizando para ello la siguiente *Ecuación 81* [294, 295]:

$$\text{TC} = 365 \cdot 10^4 \cdot \frac{\Delta m}{S} \cdot \frac{1}{\rho \cdot t} \quad \text{Ecuación 81}$$

Donde TC es la tasa de corrosión en  $\mu\text{m}/\text{año}$ ,  $\Delta m/S$  es la variación de masa por unidad de superficie en  $\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $\rho$  es la densidad del acero en  $\text{g}/\text{cm}^3$  y  $t$  es el tiempo de ensayo en horas.

Respecto al cálculo de la tasa de corrosión existen dos metodologías. La primera de ellas está regulada por la norma ISO 8407:2009 [296]. Esta norma indica una etapa de eliminación de los productos de corrosión, utilizando para ellos disoluciones químicas específicas, hasta que se tiene únicamente el sustrato remanente sin afectar. La variación de masa ( $\Delta m$ ) se determina teniendo en cuenta el peso inicial de la muestra y el final tras la decapación. Los principales inconvenientes de este método es que sólo es válido cuando la corrosión que se produce es uniforme y que es complejo determinar el punto en que se ha eliminado toda la parte del acero afectada, así como controlar el proceso de decapación para no afectar al sustrato.

Una segunda metodología se basa en determinar por un lado la tasa de corrosión gravimétrica y por otro cuantificar el espesor afectado metalográficamente. La tasa de corrosión gravimétrica tiene en cuenta la variación de masa ( $\Delta m$ ) directa tras el ensayo y permite identificar la cinética del proceso de corrosión. Por otro lado, se estudia de manera independiente la capa de productos de corrosión que permanece adherida determinando el espesor metalográfico. Mediante esta segunda etapa, además de cuantificar la profundidad de penetración de la corrosión es posible identificar el tipo de corrosión que se está produciendo, superando así la limitación de corrosión uniforme de la primera metodología. En conclusión, esta segunda metodología permite extraer mucha más información del proceso corrosivo y por ella ha sido la utilizada en esta investigación.

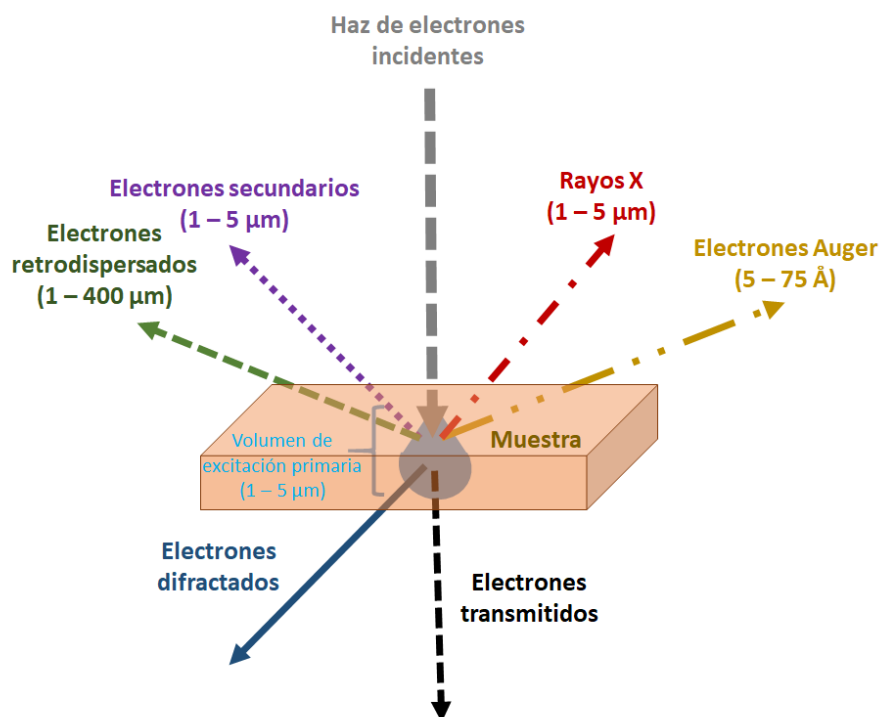
#### 5.2.4. Análisis microestructural. Microscopía electrónica de barrido

Las distintas aleaciones estudiadas se caracterizaron microestructuralmente tras 500 horas en los ensayos de corta duración y a las 1000 horas y 2000 horas de exposición en los ensayos de larga duración para analizar la afectación de las aleaciones y los productos de corrosión desarrollados durante el ensayo.

##### 5.2.4.1. Fundamento del método: microscopía electrónica de barrido

La técnica seleccionada para esta caracterización fue la microscopía electrónica de barrido conocida comúnmente por sus siglas en inglés, SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Esta técnica es una de las más versátiles y utilizadas a la hora de caracterizar materiales debido a que el bombardeo de la muestra con un haz de electrones genera distintas señales de respuesta que pueden ser utilizadas mediante diversas técnicas para caracterizar el material [297].

En la *Figura 81* se pueden ver distintas señales que emite la muestra tras la incidencia del haz de electrones así como la profundidad en la muestra de estas señales.

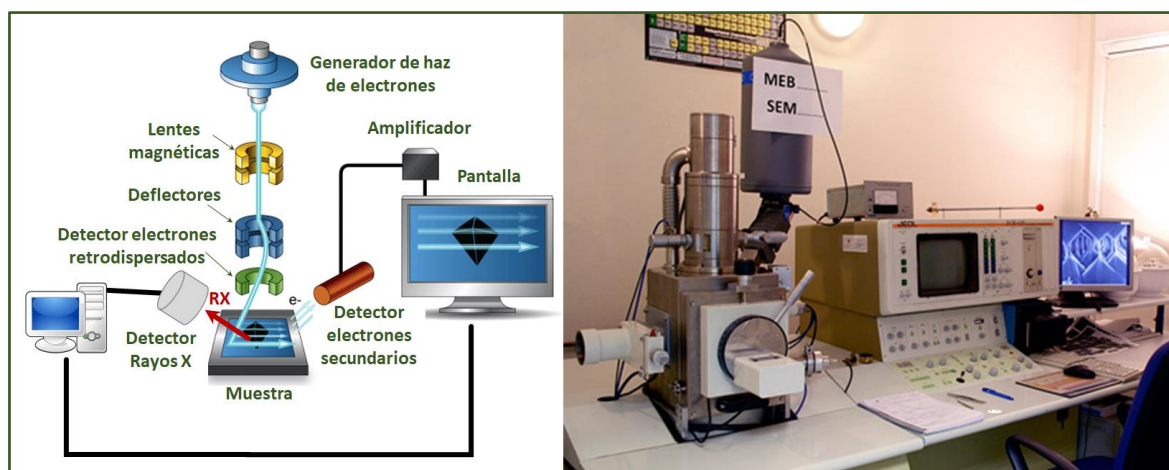


*Figura 81. Señales de respuesta y su profundidad de penetración de una muestra sólida tras la incidencia de un haz de electrones. Fuente: [298, 299]*

En la *Figura 81* se observa que cuándo se hace incidir un haz de electrones una muestra sólida, este no interacciona únicamente con la superficie si no que penetra una cierta profundidad en la muestra. El perfil de penetración del haz de electrones, como se puede ver en color gris en la *Figura 81*, tiene forma de pera y una profundidad del orden de las micras ( $1 - 5 \mu\text{m}$ ). En la figura se puede ver también la profundidad media desde donde se emiten las señales de respuesta a la incidencia del haz de electrones (electrones secundarios, retrodispersados, rayos X, etc.) [298].0

En realidad, todos estos valores son estimaciones, ya la profundidad que alcanza el haz de electrones y por tanto las de las señales de respuesta dependen de la energía del haz de electrones, del peso atómico de los elementos que componen la muestra y de la densidad de la misma [299]. Todos estos parámetros definen la profundidad de análisis de la técnica SEM – EDX.

El microscopio de barrido electrónico utilizado en esta investigación fue un modelo JSM - 820 de la marca JEOL®. La *Figura 82* muestra una imagen de este microscopio (dcha.) junto con un esquema de los elementos principales del mismo (izqda.).

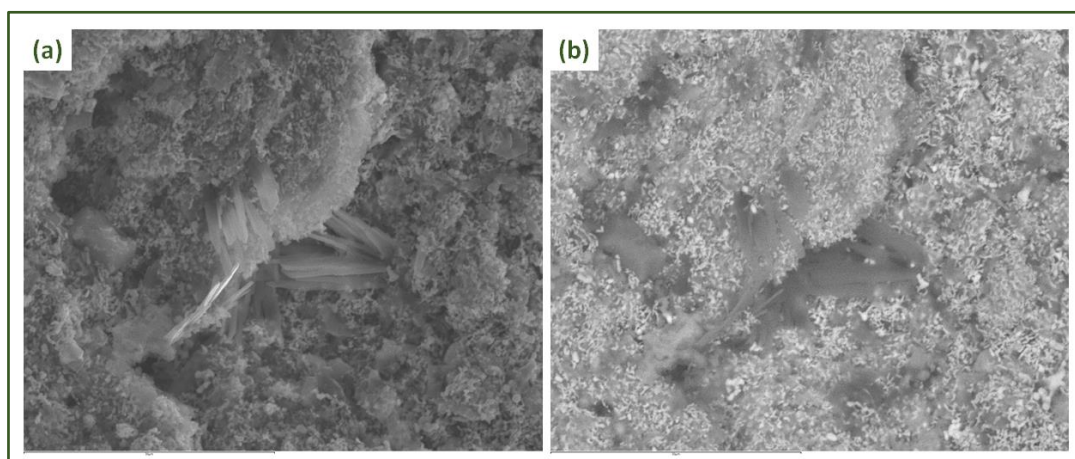


*Figura 82. Esquema de los elementos principales de un SEM-EDX (izqda.) e imagen del microscopio electrónico de barrido utilizado en esta investigación (JEOL® JSM-820) (dcha.). Fuente: CAI de Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.*

Este microscopio cuenta con un detector tanto de electrones secundarios como de electrones retrodispersados. Los electrones secundarios son electrones de la muestra que se desprenden por la interacción con el haz de electrones incidente. Son electrones de baja energía procedentes de los átomos más externos situados en la superficie de la muestra. Las imágenes obtenidas a partir de estos electrones dan información acerca de la textura y topología de la muestra. Los electrones retrodispersados son electrones del propio haz de electrones que interaccionan frontalmente con



los núcleos de los átomos de la muestra y son repelidos en dirección contraria fuera de la muestra. La intensidad del haz de electrones retrodispersados es directamente proporcional al número atómico, por ello, las imágenes obtenidas a partir de estos electrones dan información de variaciones composicionales de la muestra [300, 301]. Concretamente, en las imágenes tomadas de la muestra, las zonas donde los elementos tienen un mayor número atómico tienen una tonalidad más clara que se va a haciendo más oscura cuánto más ligeros son los elementos mayoritarios. En la *Figura 83* se muestra un ejemplo de una misma imagen tomada en secundarios o en retrodispersados. La muestra es la superficie de un acero tras 1000 horas de exposición a una mezcla de carbonatos alcalinos fundidos. La imagen (a) se corresponde con la tomada con electrones secundarios y en ella se puede observar de manera detallada la morfología tridimensional de la superficie. En el caso de la imagen (b), tomada en retrodispersados, se aprecia menos la topología, pero sin embargo se diferencian mejor los cambios de composición a lo largo de la superficie. Las zonas más oscuras situadas en el centro muestran que los elementos mayoritarios en esa zona son más ligeros que en el resto de la superficie, que tiene una tonalidad más clara.



*Figura 83. Imagen de SEM de la superficie de un acero tras 1000 horas en contacto con carbonatos fundidos. (a) Imagen a tomada con electrones secundarios. (b) Imagen tomada con electrones retrodispersados.*

En nuestro caso, el equipo utilizado tiene también acoplado un detector de energía dispersiva de rayos X, denominado EDX por sus siglas en inglés (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*). Este detector analiza los rayos X emitidos por la muestra y los compara con patrones de las energías características de transición de los electrones de los distintos elementos. De esta manera es capaz de identificar la composición de la muestra [300, 302]. Es importante decir, que esta técnica es altamente fiable cualitativamente, pero es tan sólo semicuantitativa. Es decir, que es capaz de decirnos qué elementos están presentes en la mezcla, pero no el porcentaje exacto en que se

encuentran. De cualquier manera, proporciona información muy útil para determinar qué elementos son mayoritarios a lo largo de las superficies estudiadas.

El software utilizado por el microscopio de barrido para la adquisición de imágenes, el microanálisis y el tratamiento posterior de los resultados es el EDX Oxford ISIS-Link.

#### *5.2.4.1. Procedimiento de la caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido*

##### ❖ Verificación

La caracterización microestructural por SEM se realizó en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Técnica Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. Este centro está certificado en la norma ISO 9001 por lo que todos sus equipos están obligados a seguir un plan de mantenimiento periódico que asegura el correcto funcionamiento de los mismos y que los resultados que proporcionan cumplen con todos los estándares de calidad.

##### ❖ Muestras

La caracterización microestructural de las probetas se realizó tanto superficialmente como de las secciones transversales de las mismas.

##### - *Muestras superficiales*

El análisis superficial permite definir la morfología externa de la capa de productos de corrosión y determinar si ha habido delaminaciones, si se observan grietas, etc. además de obtener información de la composición de la parte más externa de los productos de corrosión.

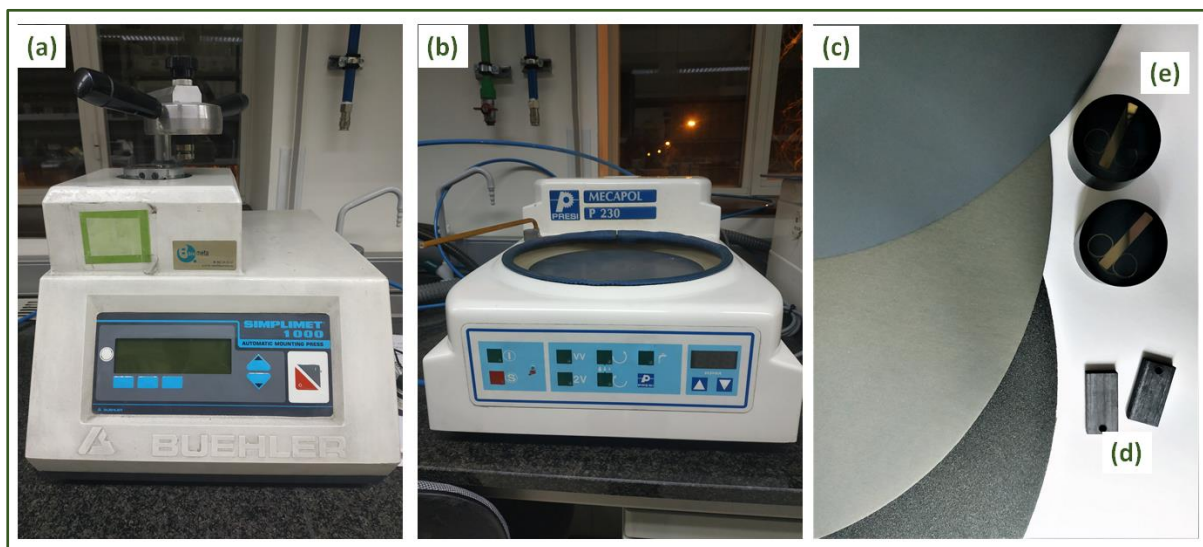
En este caso las probetas no requieren prácticamente preparación. Una vez lavadas y pesadas como se explica en la *sección 5.2.3*, tan sólo se les deposita una capa fina de oro para asegurar que la superficie de la muestra es conductora. Tras este paso, la muestra se introduce en el soporte del microscopio y se puede proceder a su análisis.

##### - *Sección transversal de las muestras*

El análisis de la sección transversal de las probetas ensayadas permite determinar el espesor de la capa de productos de corrosión, así como la morfología y la composición de la misma desde la parte más externa hasta el sustrato.

En este caso, en primer lugar, es necesario embutir las probetas en una resina fenólica (bakelita) dejando expuesto el lateral de la probeta. Para ello se utilizó una embutidora automática modelo Buehler Simplimet 1000, que utiliza presión (290 bar) y calor (150 °C) (ver *Figura 84 (a)*). Una vez embutida la muestra, se lleva a cabo un procedimiento de desbaste. Para esta operación se utilizó una pulidora modelo Mecapol P230 que se muestra en la *Figura 84 (b)*. Durante el desbaste se va lijando la superficie de la probeta embutida con papeles de lijado de carburo de silicio (SiC) de distinta granulometría. La secuencia seguida fue: P180, P240, P400, P600, P1000 y P1200. El número que sigue a la P en el código de los papeles de desbaste indica la densidad de granos ( $n^{\circ}$  granos/cm<sup>2</sup>). Por tanto, cuanto mayor es este número menor es el tamaño de grano de SiC y el acabo logrado en la probeta será más fino. Algunos ejemplos de este tipo de papel así como las probetas ya preparadas se muestran en la *Figura 84 (c)*.

Una vez preparada superficialmente, se deposita una capa fina de oro sobre la superficie embutida igual que en el caso anterior. En este punto la probeta está lista para su análisis microestructural.



*Figura 84. Elementos para la preparación de las muestras antes del análisis microestructural por SEM-EDX. (a) Embutidora Buehler Simplimet 1000. (b) Pulidora Mecapol P230. (c) Papeles de desbaste de distintas granulometrías. (d) Probetas para análisis superficial por SEM-EDX. (e) Probetas para análisis de la sección transversal por SEM-EDX.*

#### ❖ Parámetros de ensayo

Dos de las características más importantes de la técnica de microscopía electrónica de barrido son: la resolución y la profundidad de campo. La resolución depende, entre otros, del voltaje al que se genera el haz de electrones y de la distancia de trabajo que se mantiene con respecto a la

muestra [303]. En los análisis por SEM de esta tesis, el voltaje utilizado fue de 25 kV y se trabajó a una distancia de 8 mm. Con estas condiciones las resoluciones obtenidas con los detectores de electrones secundarios y retrodispersados fueron de 3,5 nm y 10 nm respectivamente.

La profundidad de campo se puede definir como la zona que hay entre el punto más cercano y el más alejado de la muestra que estamos enfocando, que somos capaces de observar con nitidez. Para lograr una gran profundidad de campo se debe conseguir un haz de electrones lo más fino posible. Esto se consigue reduciendo el ángulo de apertura de las lentes. La profundidad de campo es también mayor cuanto mayor es el número de aumentos utilizados. Sin embargo esto último hace que se pierda resolución, por lo que es necesario encontrar una situación de compromiso [303].

En el caso de esta investigación, en que el ángulo de apertura de las lentes es de 2° y la resolución se mantiene en 3,5 nm en secundarios y 10 nm en retrodispersados, puede estimarse que la profundidad de campo es alrededor de la mitad del área enfocada [303].

El voltaje de aceleración del haz de electrones tiene un impacto directo en la cantidad de rayos X emitidos por la muestra y que permiten el análisis elemental cualitativo y semicuantitativo. Cuanto mayor sea este voltaje, mayor es la densidad de rayos X que llega al detector. Por otro lado, cuanto mayor es el voltaje de este haz mayor es el volumen de muestra sobre el que impacta. Cuando la interacción del volumen de muestra con el haz de electrones es demasiado grande los resultados del análisis elemental pueden verse falseados ya que recogen información de una zona mayor. El voltaje de aceleración óptimo se suele fijar en el rango de 10 a 30 kV [304]. En esta investigación se tomó un voltaje: 25 kV.

Durante el ensayo se capturan imágenes a diferentes aumentos. Los aumentos seleccionados en cada caso vienen definidos por los hallazgos encontrados durante el análisis. Se realizan también análisis puntuales para determinar la composición elemental semicuantitativa en un determinado punto de la muestra. En las muestras preparadas para análisis transversal se llevan también a cabo análisis lineales que permiten ver la evolución de los distintos elementos a medida que profundizamos desde la parte más externa de la muestra, en contacto directo con las sales fundidas, hasta el interior de la aleación.

Los resultados mostrados en unos y otros casos dependen de la información de interés que se pueda extraer en las distintas aleaciones estudiadas.

### 5.2.5. Identificación de los productos de corrosión. Difracción de rayos X

Para identificar las especies formadas por la corrosión de las aleaciones en los carbonatos fundidos se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Esta caracterización, al igual que la microestructural, se llevó a cabo tras 500 horas en los ensayos de corta duración y a las 1000 horas y 2000 horas de exposición en los ensayos de larga duración.

#### 5.2.5.1. Fundamento del método: difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que permite determinar la estructura y composición de muestras que sean cristalinas. Esta es la principal limitación de la técnica, ya que sólo permitirá identificar compuestos que se encuentren en forma de cristales. Por tanto, aquellas especies que cuya estructura sea amorfa o, por las condiciones del ensayo, no solidifiquen de forma cristalina, no podrán ser identificadas mediante esta técnica.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda entre 1 Å y 100 Å, que coinciden con las distancias interatómicas típicas dentro de las estructuras cristalinas. Esta característica es la que les hace útil ya que permite a los cristales difractar este tipo de radiación [305].

La técnica en sí se basa en hacer pasar un haz de rayos X, con una determinada longitud de onda, a través de la muestra de estudio. Los rayos al interactuar con la misma se difractan en diversas direcciones y se obtiene un patrón de intensidades, que cuándo cumplen la ley de Bragg (ver *Figura 85 (a)*), permiten resolver las estructuras cristalinas presentes mediante la obtención de las distancias interplanares en función de los ángulos. Estos patrones han sido determinados para multitud de sustancias y la comparación de nuestros resultados con los correspondientes a los patrones es lo que permite la identificación de las distintas especies. En la *Figura 85 (a)* se muestra de manera esquemática la difracción de rayos X cuando cumple la ley de Bragg.

Cuando la difracción de rayos X se utiliza siguiendo la ley de Bragg, el ángulo de incidencia del haz de rayos X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra y se denomina comúnmente difracción de rayos X normal.

Cuando se quieren estudiar capas delgadas, bien recubrimientos nanométricos o multicapa, bien capas de productos de corrosión de espesores pequeños (en el rango de los nanómetros a las decenas de micras) se utiliza una variación de la DRX denominada de incidencia rasante. En este caso, el ángulo de incidencia del haz de electrones se mantiene fijo con valores en torno a los 0,5° y

se va variando constantemente el detector de manera que el ángulo de entrada de los rayos difractados cambia constantemente [306].

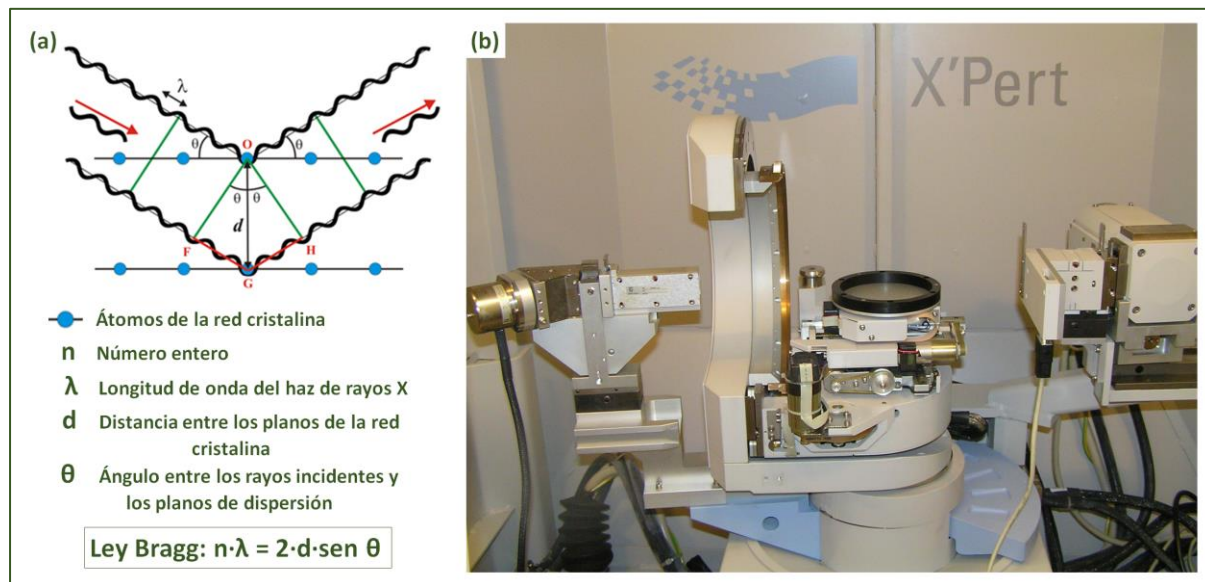


Figura 85. (a) Difracción de rayos X según ley de Bragg (b) Difractómetro PANalytical modelo X'Pert PRO MRD. Fuente: Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid [307]

En el caso de esta investigación se ha utilizado únicamente la difracción de rayos X normal, dado que las capas de productos de corrosión formadas tienen espesores suficientes como para poder ser identificadas sin recurrir a la técnica de incidencia rasante.

El equipo utilizado en esta investigación de tesis fue un difractómetro PANalytical modelo X'Pert PRO MRD. Este modelo está construido en torno a un goniómetro de alta resolución en configuración horizontal equipado con tubo de rayos X de Cu y una cuna euleriana como plataforma portamuestras [307]. En la *Figura 85 (b)* se puede ver una imagen del difractómetro utilizado.

Las condiciones de medida definidas fueron: tensión de 45 kV e intensidad de 40 mA. El rango de ángulos de difracción determinado fue entre 10 y 90° con un paso de 0,05° y 3 segundos por paso. El monocromador es de cobre curvado y la radiación utilizada fue la línea  $K_{\alpha}$  del cobre:  $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$  y  $K_{\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ .



#### 5.2.5.2. Procedimiento de la identificación de los productos de corrosión mediante difracción de rayos X

##### ❖ Verificación

La caracterización microestructural por SEM se realizó en el Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid. Este centro está certificado en la norma ISO 9001 por lo que todos sus equipos están obligados a seguir un plan de mantenimiento periódico que asegura el correcto funcionamiento de los mismos y que los resultados que proporcionan cumplen con todos los estándares de calidad.

##### ❖ Muestras

Esta técnica no requiere una preparación previa de las probetas ensayadas en esta investigación. La única preparación que se realizó fue el lavado y pesado de las mismas tras su exposición a las mezclas de carbonatos fundidos.

##### ❖ Parámetros de ensayo

Las condiciones de medida definidas en el difractómetro fueron: tensión de 45 kV e intensidad de 40 mA. El rango de ángulos de difracción determinado fue entre 10 y 90° con un paso de 0,05° y 3 segundos por paso. La radiación utilizada fue la línea  $K_{\alpha}$  del cobre:  $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$  y  $K_{\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ .

Tras la obtención de los difractogramas, la identificación de las distintas fases cristalinas se hizo mediante el software X'pert de Philips, en el que se comparan los resultados obtenidos con las fichas recogidas en la base de datos ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*), cuya última actualización data del año 2011 [307]. Es preciso mencionar que esta comparación directa con difractogramas patrón se complica en muchas ocasiones por la presencia de orientaciones preferentes y sobre todo por el solapamiento de picos. Este último problema es muy común y puede ser debido a la propia estructura cristalina analizada o incluso a la instrumentación, lo que hace complicado evitarlos.

Por último, es importante destacar de nuevo que la técnica de difracción de rayos X únicamente permite la identificación de especies cristalinas. Con esto se quiere resaltar que los compuestos identificados mediante DRX en esta investigación no tienen por qué ser los únicos presentes en los materiales ensayados.

### 5.3. Estudio del impacto ambiental de los fluidos para captación y almacenamiento de energía

En este apartado se procederá a explicar la metodología seguida para evaluar el impacto medioambiental de las mezclas de carbonatos fundidos estudiados en esta investigación. Como se explicó en el *apartado 2.7 Impacto medioambiental de las centrales termosolares* de esta tesis, el método elegido fue el análisis de ciclo de vida (ACV).

#### 5.3.1. Herramientas informáticas utilizadas para el desarrollo del análisis de ciclo de vida

A día de hoy, el desarrollo del análisis de ciclo de vida es procedimiento computacional. Existen numerosos programas informáticos desarrollados específicamente los estudios de ACV. Dependiendo de la profundidad y la rigurosidad que se quiera aplicar unos *softwares* son más recomendables que otros. Para llevar a cabo un ACV completo los programas más fiables y rigurosos son *SimaPro* y *Gabi*, que funcionan bajo licencia y el software libre *OpenLCA* [308, 309].

En esta investigación se ha utilizado *SimaPro* en su versión número ocho (*SimaPro 8*). Este *software* permite llevar a cabo un análisis de vida de manera sistemática y transparente siguiendo la metodología establecida en la normativa ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006.

*SimaPro* cuenta con varias bases de datos y en este caso se ha seleccionado la denominada *Ecoinvent 3*. Esta base de datos proporciona información relevante, fiable y transparente relativa a varios miles de procesos (alrededor de 9000) relacionados con la agricultura, energía, transporte, biocombustibles, biomateriales, productos químicos, materiales de construcción, materiales de empaquetado, metales y metales preciosos, procesamiento de metales, productos electrónicos y tratamiento de residuos [310]. Todos los datos, tanto los medidos como los que son calculados, que se incorporan a *Ecoinvent* pasan previamente por una revisión por pares donde son analizados por expertos en ACV. Por ello, es una de las bases de datos más fiables y completas que existen y es avalada por diversos investigadores del área del ACV [120, 222, 223, 310-312].

#### 5.3.2. Metodología del análisis de ciclo de vida

La metodología para llevar a cabo los análisis de ciclo de vida de esta tesis ha seguido las normas ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006. Siguiendo estas normativas vigentes, el desarrollo de un ACV se ha dividido en cuatro fases que se indican de manera esquemática en la *Figura 86*. En ella



podemos ver que las distintas fases no son simplemente secuenciales, si no que el desarrollo de un ACV es un proceso iterativo que permite ir reestructurando las distintas fases y profundizando en el análisis del sistema.

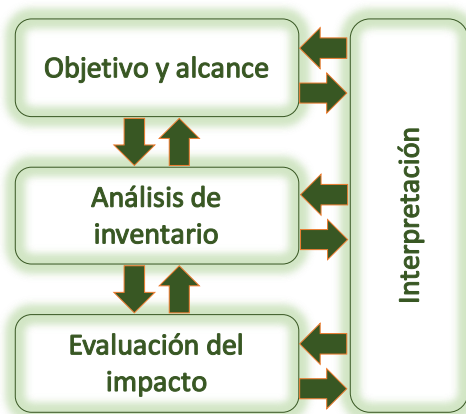


Figura 86. Fases del análisis de ciclo de vida definidas por la norma ISO 14040:2006

A continuación, se explican cada una de las fases y cómo se han llevado a cabo durante el desarrollo de los análisis de ciclo de vida de esta investigación.

#### 5.3.2.1. Definición del objetivo y alcance del ACV

En esta etapa se define el objetivo, es decir, cuál es el fin último de llevar a calor el análisis de ciclo de vida del producto o proceso. El objetivo puede ser comparar distintos productos desde el punto de vista de su impacto medioambiental, como es nuestro caso, o determinar cómo reducir los impactos negativos de un producto o servicio identificando las etapas donde se generan mayores efectos dañinos [309].

El primer objetivo fijado para este ACV es comparar los impactos medioambientales del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos (32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) con la mezcla binaria (60%  $\text{NaNO}_3$  – 40%  $\text{KNO}_3$ ) utilizada actualmente en las plantas termosolares comerciales. Este estudio permitirá aportar información medioambiental desconocida hasta ahora respecto a la mezcla de carbonatos y tener un criterio más a la hora de valorar la sustitución de la mezcla binaria, conocida como Sal Solar, por esta mezcla de carbonatos.

El segundo objetivo de esta tesis es comparar los impactos del eutéctico de carbonatos con los de las mezclas desarrolladas en esta investigación tras añadirle diversos aditivos.

Por tanto, **definimos como objetivo del ACV la comparación de varios productos desde el punto de vista de su impacto medioambiental.**

El alcance se define en función del objetivo del ACV y requiere la definición de una serie de parámetros:

- Unidad funcional:

Es la unidad de referencia del ACV y debe ser definida de manera que represente de manera clara las funciones del sistema estudiado. La unidad funcional debe permitir comparar productos entre sí. La unidad funcional más común de un producto suele estar referida a una unidad de masa, pero esto no siempre es posible. Por ejemplo, en el caso del ACV de varios recubrimientos anticorrosión, la unidad funcional no debería ser por ejemplo un kilogramo de estos productos. En ese caso podríamos definir como unidad funcional la cantidad de cada recubrimiento que permite recubrir una misma superficie de acero y lo protege de la corrosión durante un tiempo similar. De esta manera podremos comparar dos productos que realizan un mismo servicio [309].

En el caso que nos ocupa, donde el objetivo es comparar el impacto medioambiental de distintas mezclas de sales que desempeñan una misma función de almacenamiento de energía sí es posible definir la unidad funcional en base a la cantidad de masa. Por tanto, **la unidad funcional se estableció en 1 kilogramo de mezcla.**

- Límites del sistema

Llevar a cabo un ACV completo en el que se tengan en cuenta todos los procesos unitarios asociados a un producto o servicio sería una tarea infinita. Por ello, es necesario definir los límites del sistema que se va a analizar. Estos límites son un aspecto muy importante y tienen un gran impacto en los resultados que obtengamos al final del ACV. Algunos ejemplos de límites del sistema, recogidos en la *Figura 87*, son [308]:

*De la cuna a la puerta:* en este caso el ACV se realiza teniendo en cuenta los procesos de extracción/producción, transporte, etc. de las materias primas con las que posteriormente se fabricará el producto

*De la puerta a la puerta:* los límites del sistema de análisis se enmarcan desde la entrada de las materias primas al proceso de producción del producto, hasta el final de esta operación. Es decir, en este caso el ACV se focaliza en el proceso de producción en sí.

*De la cuna a la tumba:* el ACV engloba todos los procesos y entradas desde la extracción de las materias primas hasta la disposición final del producto de su vida útil.

*De la cuna a la cuna:* en este caso el producto al final de su vida útil es reciclado de tal manera que se recupera y se vuelve a incorporar en algún punto del ciclo de vida del producto. Concretamente, los límites del sistema englobarían desde la extracción de las materias primas hasta la reincorporación del producto reciclado.

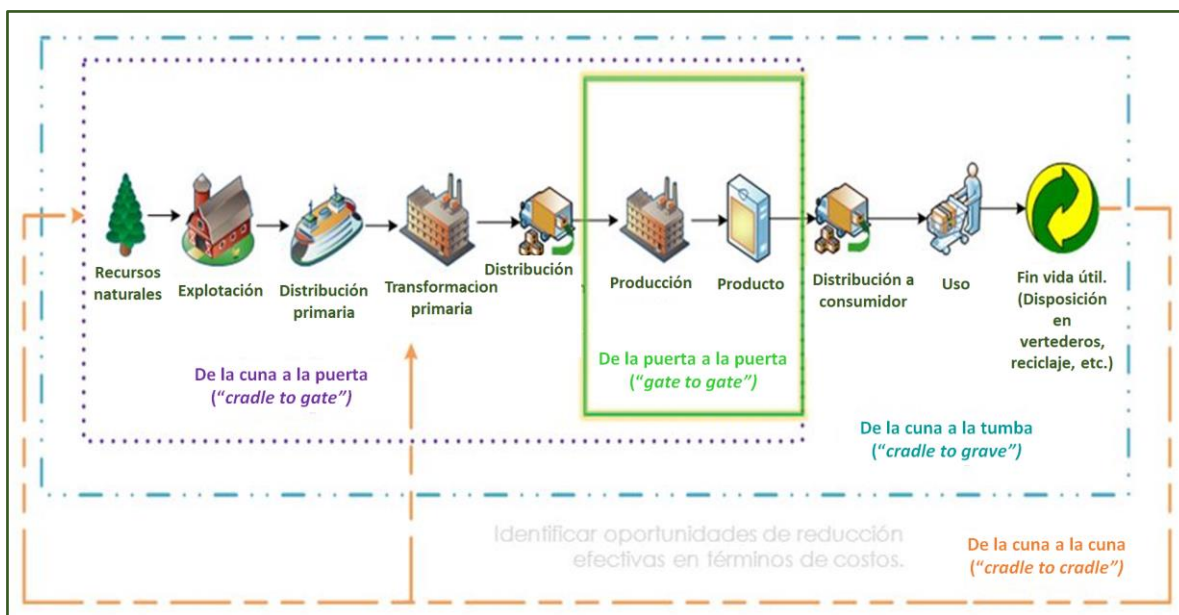


Figura 87. Distintos límites de sistema de un ACV. Fuente: [313]

Los casos indicados, son simplemente ejemplos, ya que la norma 14040:2006 deja completa libertad a la hora de definir los límites del sistema, pero sí deben explicarse los criterios utilizados para establecerlos y deben ser acordes con el objetivo del ACV.

En el caso de esta investigación, **los límites del sistema se corresponderán con el tipo denominado de la cuna a la puerta.** Es decir, se va a tener en cuenta todos los procesos desde la extracción de las materias primas para la fabricación de los nuevos fluidos de captación y almacenamiento hasta que el producto está listo para su integración en la planta termosolar de torre.

- Asignación de cargas

El caso ideal para realizar un ACV, es aquel sistema en el que se genera un sólo producto a través de un único proceso, ya que es claro que todas las cargas ambientales son debidas a ese proceso y se pueden asociar directamente al producto. Sin embargo, esta situación prácticamente no existe y lo más común es que cualquier proceso genere más de un producto o que tenga diversas entradas (materias y energía) a las que es difícil distribuir las cargas ambientales que resultan. Por ello, la norma 14040:2006 establece que se deben realizar un procedimiento de asignación de cargas. En este punto también existe libertad a la hora de definir el método de asignación, pero debe ser perfectamente explicado y ser coherente.

El principal procedimiento de asignación de cargas se denomina atribucional y en él se describen y cuantifican las cargas ambientales asociadas al sistema de estudio y se distribuyen entre los distintos productos que se generan [308, 314]. Cuando este método no es posible por la complejidad del sistema, se utiliza el método consecuencial, en el que se asignan las cargas en función de la masa de producto generada o del valor comercial del mismo. Generalmente se suelen estudiar las consecuencias desde un punto de vista económico [315, 316].

En esta investigación **se ha seleccionado una asignación de cargas atribucional** y por tanto los datos de inventario incluirán los impactos ambientales que se pueden asociar directamente a todos los procesos aguas arriba que ocurren hasta que la mezcla de carbonatos estudiada está lista para utilizarse en planta. En nuestro caso concreto que sólo tenemos un producto final, el ETCA, y que su proceso de fabricación consiste en la mezcla de los carbonatos de sodio, potasio y litio, se cuantifica la contribución de cada uno de estos compuestos a los impactos medioambientales estudiados y se atribuye al ETCA la suma de todos ellos.

Para verlo de una manera más clara tomaremos como ejemplo la categoría de impacto del agotamiento de los recursos hídricos. Teniendo en cuenta los límites del sistema definidos, el ACV incluye la fabricación de los carbonatos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , por lo que durante el desarrollo del análisis se determina el agotamiento de los recursos hídricos que lleva asociada la fabricación de cada uno de los tres carbonatos. En este caso, esta categoría de impacto tiene unos valores de 1,466  $\text{m}^3/\text{kg}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,774  $\text{m}^3/\text{kg}$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 0,331  $\text{m}^3/\text{kg}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En el caso de estudio en que el ETCA es el único producto derivado de la mezcla de los tres carbonatos, el método de asignación de cargas atribucional implica que el agotamiento de los recursos hídricos del ETCA será la suma de los correspondientes al  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y por tanto tendrá un valor de 2,571  $\text{m}^3/\text{kg}$  ETCA.

En el método atribucional seleccionado, los datos son medibles, históricos y procedentes de fuentes reconocidas y verificadas. Este enfoque se considera más científico que el consecuencial y por ello se ha considerado más adecuado para el caso de estudio.

Una vez se ha definido el objetivo del ACV, la unidad funcional, los límites del sistema y la metodología para la asignación de cargas, se puede dar por completada la Fase 1 del ACV. En la *Tabla 18* se recogen los parámetros definidos.

Tabla 18. Parámetros definidos en la Fase I del ACV

Fase I ACV: Objetivo y alcance	
Objetivo	Comparar distintos fluidos caloportadores y de almacenamiento térmico
Alcance	
Unidad funcional	1 kg de ETCA
Límites del sistema	"de la cuna a la puerta" (proceso de fabricación)
Método asignación de cargas	Atribucional

#### 5.3.2.2. Análisis de inventario del ACV

El inventario del ciclo de vida (ICV) es la fase más compleja del análisis y comprende la recopilación de datos y los procedimientos de cálculo para cuantificar las entradas y salidas del sistema. Las entradas del sistema serán las materias primas y las fuentes de energía mientras que las salidas serán las emisiones, los vertidos y los residuos. El resultado de este análisis será una lista de todos estos flujos (entradas y salidas) de materia, energía y emisiones que entran y/o salen de los límites del sistema.

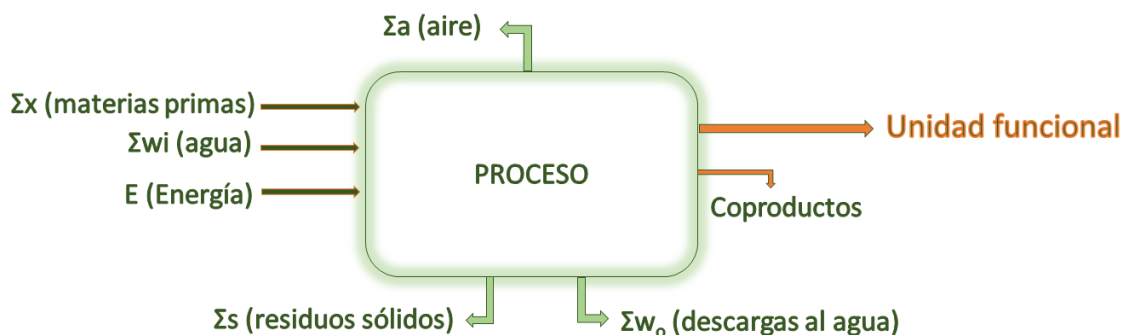


Figura 88. Esquema del Inventario del Ciclo de Vida (ICV). Balance de materia y energía del sistema. Fuente: [308]

El ICV es un proceso iterativo ya que a medida que se recopilan datos y se va definiendo mejor el sistema se puede ir redefiniendo mejor tanto las fases del estudio como los flujos del sistema. El procedimiento recomendado para llevar a cabo el análisis de inventario tiene las siguientes etapas [315]:

- Construcción del diagrama de flujo del ICV.
- Definir la calidad de los datos, que posteriormente nos ayudará a seleccionar que datos tomamos como válidos o desechamos.
- Recopilación de datos y cálculo de balances.
- Reajuste de los límites del sistema si los resultados obtenidos en el ACV así lo indican.

El diagrama de flujo indicado por la norma 14040:2006 para llevar a cabo el inventario de ACV se puede ver a continuación en la *Figura 89*.

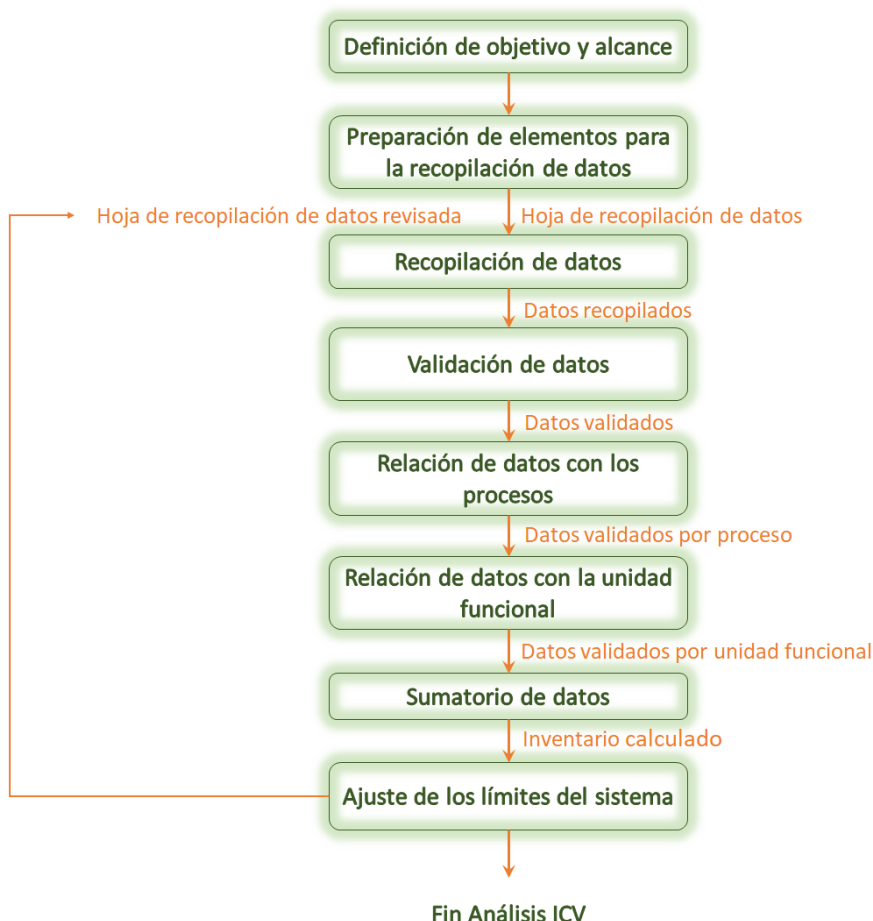


Figura 89. Diagrama de flujo del análisis de inventario de ciclo de vida según la norma 14040:2006.

El inventario consistió en determinar las entradas y salidas relacionadas con la unidad funcional (1 kg de mezcla de sales) que tienen importancia para alcanzar los objetivos definidos del ACV. Los datos relativos a todos los compuestos utilizados para la formulación de las distintas sales estudiadas estaban recogidos en la base de datos *Ecoinvent 3*, que como se ha comentado previamente, ha sido la base de datos seleccionada en esta investigación. En la base de datos *Ecoinvent* se recogen los procesos de obtención de los distintos carbonatos y nitratos que componen las sales hasta que están en su estado comercializado. Tiene en cuenta también el transporte de las mismas y las emisiones que se generan a lo largo de todo el proceso desde su fabricación hasta que están listas para ser utilizadas en planta. Por tanto, se modelaron las distintas sales teniendo en cuenta los componentes por separado y ajustando la composición definida a la unidad funcional (ver *Tabla 19*).

Es importante indicar en este punto que no ha sido posible realizar el análisis de ciclo de vida de una de las sales desarrolladas en esta investigación. El motivo ha sido que el aditivo de esa sal era el nitrato de bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) y no había información relacionada con los procesos de producción de este compuesto en la base de datos *Ecoinvent 3*. Se llevó a cabo una revisión de la literatura publicada pero no se encontró información suficiente en fuentes bibliográficas como para poder modelar este compuesto. Por todo ello se decidió dejarlo fuera del estudio ya que no hubiera sido posible obtener resultados fiables y que permitieran una comparación adecuada con los otros fluidos estudiados.

En la *Tabla 19* se muestra la composición de cada una de las sales a las que se les ha realizado el análisis de ciclo de vida “desde la cuna a la puerta”.

*Tabla 19. Composición de las sales estudiadas en el análisis de ciclo de vida*

	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaNO}_3$	Unidad funcional
ETCA (kg)	0,32	0,33	0,35	-	-	1
ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$ (kg)	0,3048	0,3143	0,3333	-	0,0476	1
ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (kg)	0,3153	0,3251	0,3448	0,0148	-	1

La fabricación del ETCA, el ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y ETCA + 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  se basa en el proceso de mezclado de varios compuestos. Por ello, el diagrama de flujo de inventario del ACV de fabricación de estas mezclas estará definido tal y como se muestra en la *Figura 90*.

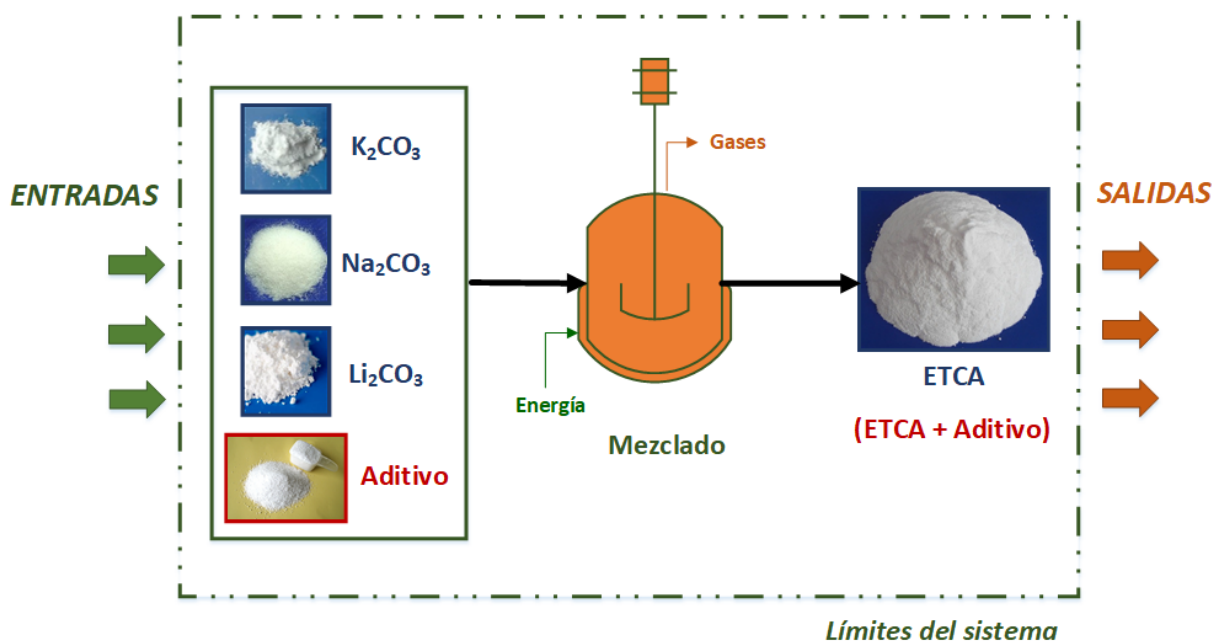


Figura 90. Diagrama general de flujo de inventario del ACV de la fabricación del ETCA y de las nuevas formulaciones ETCA + aditivo.

Los límites del sistema del ACV establecidos incluyen los procesos de fabricación de estos compuestos, por lo que las entradas y salidas asociadas a cada una de las unidades funcionales definidas (ver *Tabla 19*) incluyen las correspondientes a la obtención del  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  y dependiendo de la mezcla, las correspondientes a la fabricación del  $NaNO_3$  y el  $Ca(NO_3)_2$ .

A continuación, se muestran los diagramas de flujo con las entradas y salidas asociadas a la unidad funcional en cada uno de los casos de estudio.

El proceso de obtención más común del carbonato de sodio es el proceso Solvay, que es un proceso complejo que requiere diversas materias primas como cloruro sódico, caliza ( $CaCO_3$ ), dióxido de carbono y amoníaco. Para la obtención final del carbonato, las corrientes de proceso atraviesan diversas etapas de saturación, carbonatación, calcinación, etc. Estas etapas tienen altos requerimientos de energía y agua, que por tanto formarán parte de las entradas al sistema. Estos requerimientos son también la causa principal de las distintas emisiones que constituirán las salidas del sistema durante el inventario del ACV [317, 318]. En la *Figura 91* se puede ver un diagrama de las distintas entradas y salidas tenidas en cuenta en la fabricación del  $Na_2CO_3$ .



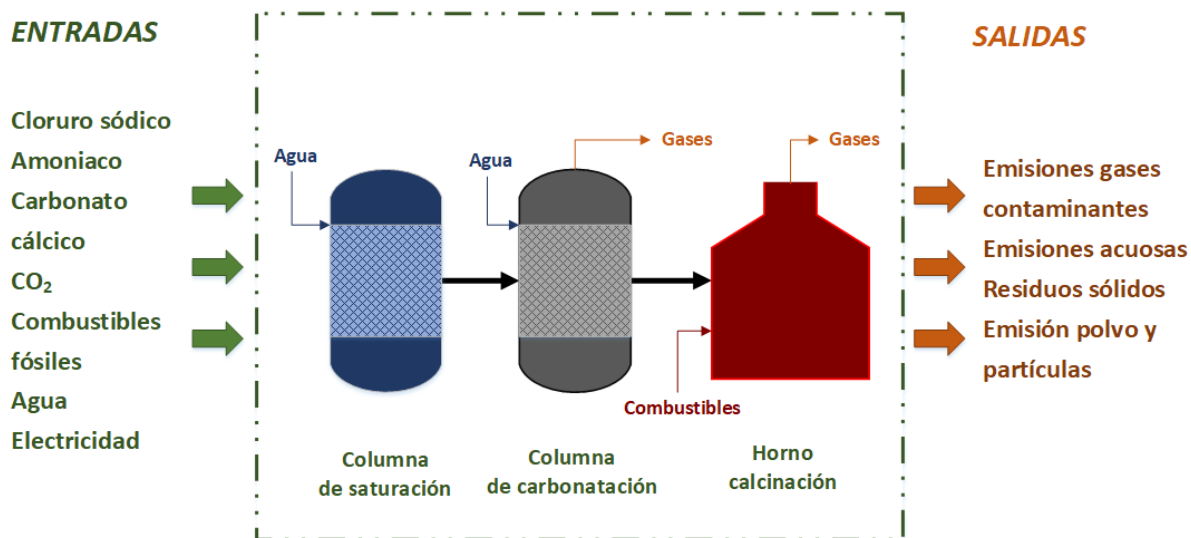


Figura 91. Entradas y salidas de la fabricación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  involucradas en el diagrama de flujo de inventario del ETCA, ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y ETCA + 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

El carbonato de potásico se fabrica principalmente por electrolisis del cloruro potásico (KCl). La sosa potásica (KOH) obtenida como producto de esta primera etapa, se carbonata utilizando una corriente de dióxido de carbono y se obtiene el carbonato potásico hidratado en disolución. Es necesaria una última etapa de secado, con el consecuente consumo de energía y combustibles, para obtener el producto final [319]. En la *Figura 92* se puede ver un diagrama de las distintas entradas y salidas tenidas en cuenta durante el inventario del análisis de ciclo de vida.

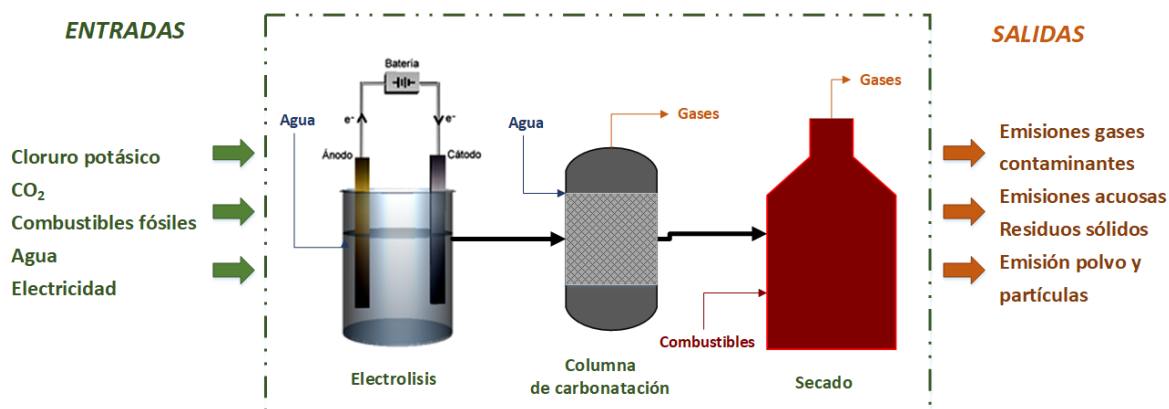
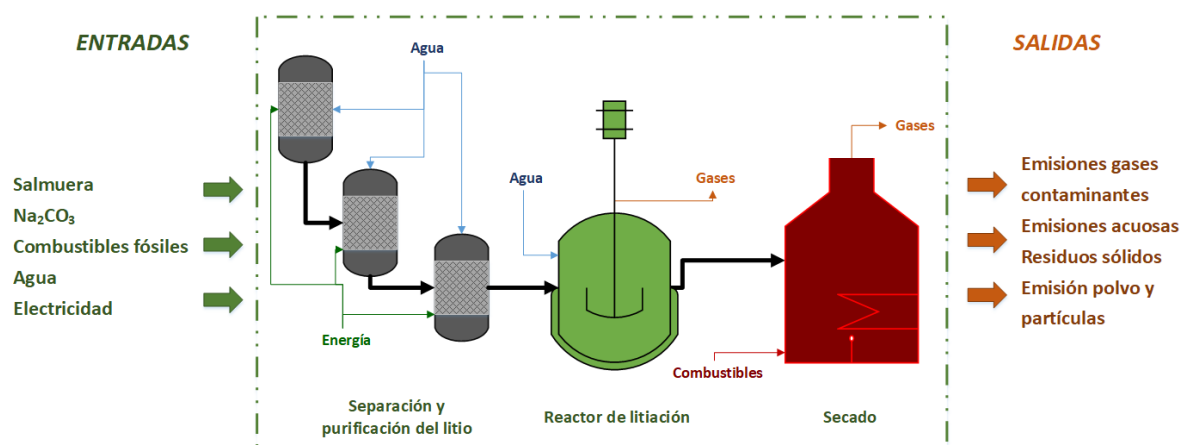


Figura 92. Entradas y salidas de la fabricación del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  involucradas en el diagrama de flujo del inventario del ETCA, ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y ETCA + 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Actualmente, el método principal para la obtención de litio es mediante su separación y purificación a partir de la salmuera. Una vez se tiene el litio, se hace reaccionar con el carbonato de sodio produciéndose la sustitución de un catión por otro [320]. El proceso requiere tanto consumos de agua como de energía en las distintas etapas, lo que tendrá unos impactos que serán inventariados y cuantificados durante el desarrollo del ACV. En la *Figura 93* se puede ver un diagrama de las distintas entradas y salidas tenidas en cuenta durante el inventario del análisis de ciclo de vida.



*Figura 93. Entradas y salidas de la fabricación del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> involucradas en el diagrama de flujo de inventario del ETCA, ETCA + 5% NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

Los tres carbonatos, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> forman parte de las tres mezclas sobre las que se ha realizado el ACV. Esto implica que sus entradas y salidas asociadas estarán incluidas de manera proporcional en los inventarios de ACV. A continuación, se ha llevado a cabo el mismo análisis para los aditivos que forman parte de la mezcla ETCA + 5% NaNO<sub>3</sub> y 1kg de ETCA + 1,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

El nitrato de sodio contribuye con un 5% a la unidad funcional del ACV de la mezcla ETCA + 5% NaNO<sub>3</sub>, por tanto, la contribución de sus entradas y salidas, así como de sus cargas ambientales será proporcional a esto.

La mayor parte del nitrato de sodio se produce a partir de la extracción de un mineral denominado “caliche”. A partir de este, tras su disolución y distintas etapas de lixiviación se va obteniendo el NaNO<sub>3</sub> cristalizado que debe someterse a una etapa de secado para obtener el producto final [321]. El diagrama de las entradas y salidas recogidas en el inventario de ACV se puede ver en la *Figura 94*.

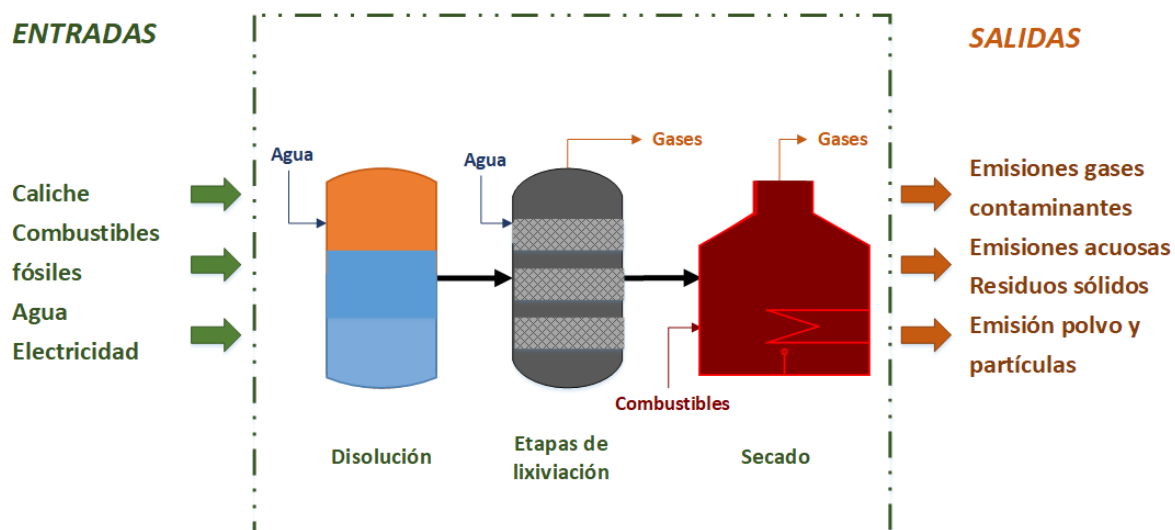


Figura 94. Entradas y salidas de la fabricación del  $\text{NaNO}_3$  involucradas en el diagrama de flujo de inventario del ETCA + 5%  $\text{NaNO}_3$

La mezcla ETCA + 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  tiene nitrato de calcio como aditivo. El nitrato de calcio se obtiene principalmente a partir de la disolución ácida con ácido nítrico de la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ). Esta reacción produce directamente el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  junto con emisiones gaseosas de dióxido de carbono. Para obtener el producto final tan sólo es necesario una etapa final de secado [322]. En la Figura 95 se recogen las principales entradas y salidas de la fabricación del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  significativas para el ICV.

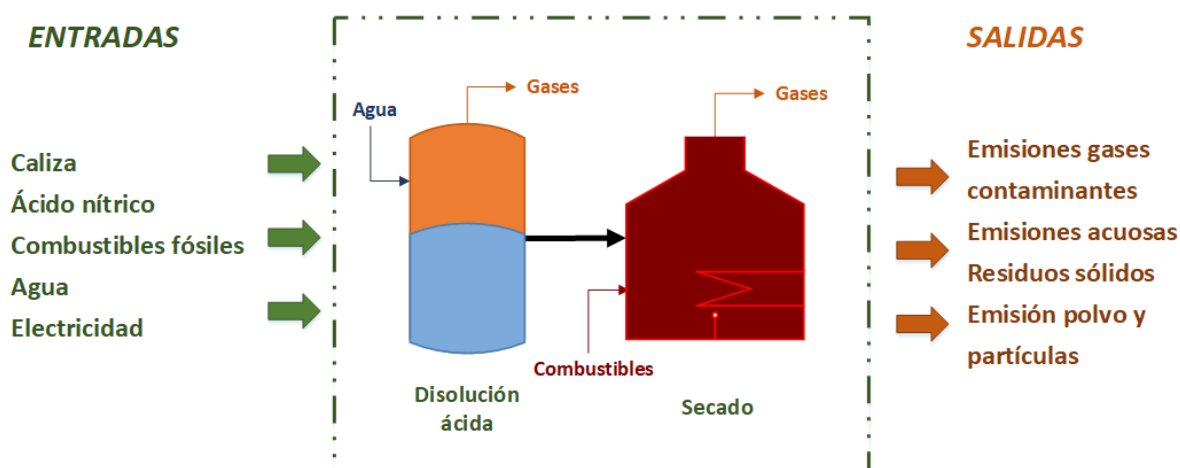


Figura 95. Entradas y salidas de la fabricación del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  involucradas en el diagrama de flujo de inventario del ETCA + 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

En todos los casos, una de las salidas se ha identificado como emisiones de gases contaminantes, que principalmente son debidas a la utilización de combustibles fósiles como fuente de energía principal de los procesos. Todos los procesos de fabricación descritos utilizan agua que implica la generación de vertidos acuosos que requiere un tratamiento antes de poder volver a ser reutilizada. Las materias primas en todos los casos estudiados son productos procedentes de las minas o las salinas que vienen mezclado con otros compuestos e impurezas. El manejo y las etapas de pretratamiento generan polvo y emisiones de partículas que en cierta medida se emiten a la atmósfera.

Aunque los datos inventariados en el ICV proporcionan mucha información acerca de los impactos asociados al producto, es la siguiente etapa del ACV, la evaluación del impacto, la que proporciona información realmente significativa y válida a la hora de hacer comparaciones y tener peso en la toma de decisiones.

#### *5.3.2.3. Evaluación del impacto del ACV*

Esta etapa del ACV consiste en el procedimiento técnico de caracterización y evaluación de las cargas ambientales identificadas durante el ICV. Durante esta fase se comprueba la coherencia del estudio, evaluando si los supuestos, métodos y datos tienen consistencia. Se comprueba también la integridad, revisando si todos los procesos y datos han sido adecuadamente incluidos en el análisis. El fin de la interpretación del ICV es mostrar de manera comprensible y coherente la presentación de los resultados obtenidos de manera que sean útiles para el objetivo establecido en la primera etapa del ACV.

La evaluación del impacto de ciclo de vida (EICV) está constituida a su vez por varias etapas: clasificación, caracterización, normalización y ponderación. La norma 14040:2006 establece la clasificación y la caracterización como etapas obligatorias, dejando las otras dos como opcionales. En esta investigación en concreto no se ha incluido ninguna de ellas ya que no se ha considerado que aportara información relevante respecto al sistema de estudio.

- **Clasificación:** es una etapa cualitativa en la que todas las entradas y salidas tenidas en cuenta en el inventario se asignan a diferentes categorías de impacto. Las categorías de impacto se definen dependiendo del objetivo y el alcance que se hayan establecido para el ACV.
- **Caracterización:** es una etapa cuantitativa, donde los datos del inventario se cuantifican utilizando para ello factores de caracterización. Cada uno de los flujos que atraviesan el sistema

y que contribuyen a una categoría de impacto es multiplicado por un factor de caracterización que indica su contribución relativa a esa categoría de impacto. Por ejemplo, el factor de caracterización para el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en la categoría de impacto cambio climático es 1, mientras que el factor del metano ( $\text{CH}_4$ ) es 25. Esto significa que la liberación de 1 kg de  $\text{CH}_4$  tiene la misma carga en la categoría de cambio climático que 25 kg de  $\text{CO}_2$  [323].

Siguiendo la norma ISO 14044:2006 y las indicaciones explicadas hasta ahora, en esta etapa se seleccionaron las categorías de impacto y los modelos de caracterización.

La selección de las categorías de impacto se hizo siguiendo las recomendaciones del sistema internacional de datos de ciclo de vida desarrollado por la Comisión Europea en 2010 [324]. De acuerdo con esta plataforma europea, las categorías de impacto seleccionadas fueron: la Demanda de Energía Acumulada (DEA), el potencial de calentamiento global, que en el software *SimaPro* se denomina Cambio Climático (CC), y el Agotamiento de Recursos Hídricos (ARH).

- *Demanda de Energía Acumulada (DEA)*: esta categoría de impacto cuantifica la cantidad total de energía consumida a lo largo de todos los procesos incluidos entre los límites definidos del ACV. Para determinarla se utilizó el método “*midpoint*” *Cumulative Energy Demand V1.09* incluido en la base de datos *Ecoinvent* [312]. Este método, además de cuantificar la energía total consumida, la clasifica en función de su origen: no renovable (combustibles fósiles, nuclear, biomasa primaria y uranio) y renovable (biomasa de residuos agrícolas, eólica, solar, hidráulica y geotérmica) [325]. Esta categoría se consideró de interés, porque a pesar de que la energía procedente de la tecnología termosolar es renovable y por tanto se considera “limpia”, los elementos constituyentes de la misma pueden tener asociados procesos de fabricación, transporte, etc. que no necesariamente se alimentan de energía renovable. Se considera de interés identificarlos de manera que se pueda cuantificar la energía no renovable. De esta manera es posible hacer estimaciones de cuándo la producción de una planta termosolar ha cubierto ese consumo no renovable y permite tener información para seleccionar otros elementos más sostenibles en la etapa de diseño de la planta.
- *Cambio Climático (CC)*: esta categoría se denomina también Potencial de Calentamiento Global. Cuantifica en kg de  $\text{CO}_2$  la aportación del sistema de estudio al cambio climático tomando como horizonte temporal 100 años [312]. Este parámetro cuantifica la contribución potencial de cualquier sustancia (emisión) al cambio climático teniendo en cuenta no sólo cuánto aporta en la absorción de calor atmosférico, sino que tiene también en cuenta su

distribución temporal. El método utilizado para determinarlo fue el *ILCD 2011 Midpoint+ V1.09*. El grupo de expertos intergubernamentales sobre el cambio climático (IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*) introdujo este método como estándar para aportar información asociada en cualquier proceso respecto a este fenómeno [312].

- *Agotamiento de los Recursos Hídricos (ARH)*: esta categoría cuantifica el consumo de agua aparente en m<sup>3</sup> de agua equivalente. Cuando se dice aparente se quiere decir que no necesariamente significa que se utilice esa cantidad de agua en el proceso, sino que también puede incluir vertidos al agua que hace que ésta quede inutilizada para su consumo u otros usos sin ser tratada previamente. El método utilizado para determinar esta categoría de impacto fue el *ILCD 2011 Midpoint+ V1.09*. Dado que la tecnología termosolar suele estar ubicada en localizaciones de alta radiación solar, es muy común que en esas zonas exista escasez de agua. Por ello, la reducción de consumo de agua en operación es un parámetro que se tiene muy en cuenta a la hora de diseñar la operación de las plantas termosolares [78]. Teniendo en cuenta las sequías que se están produciendo a nivel mundial como efecto del cambio climático, se considera importante extender la preocupación del consumo de agua de la termosolar en operación a todo el ciclo de vida de estas plantas.

Una vez definidas las categorías de impacto, la norma ISO 14044:2006 establece como etapas obligatorias la clasificación, que consistió en asignar los resultados del inventario del ACV a cada una de las categorías y por último la caracterización que es básicamente el cálculo de los resultados de los indicadores de cada categoría. En ella, cada uno de los flujos que atraviesan el sistema y que contribuyen a una categoría de impacto es multiplicado por un factor de caracterización que indica su contribución relativa a esa categoría de impacto. Esto se puede ver de una manera más clara en la *Figura 96*.

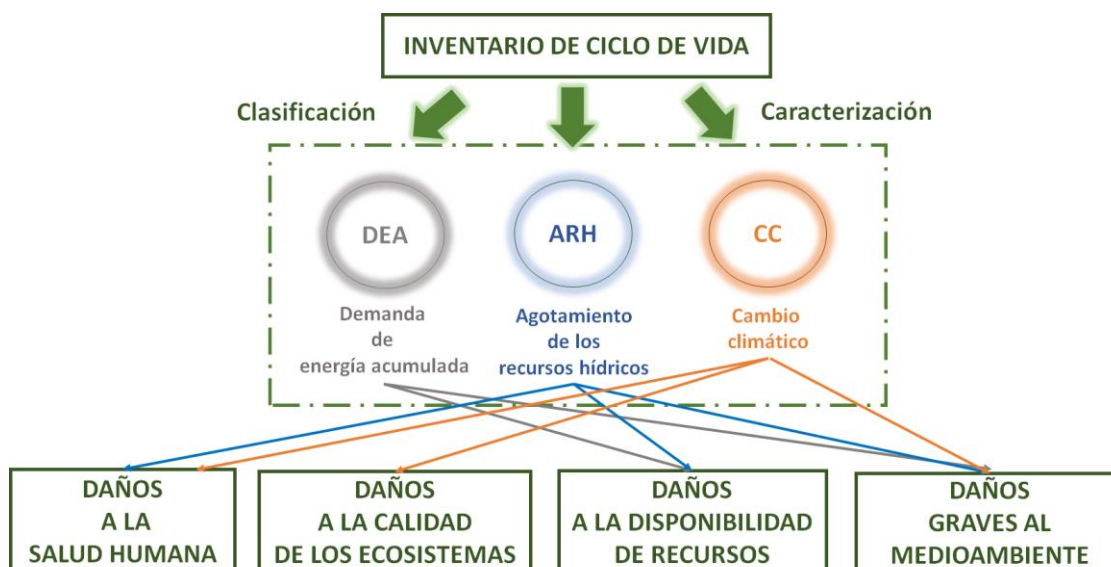


Figura 96. Categorías de impacto seleccionadas y procedimiento de la EICV.

Todos estos procedimientos, como ya se ha venido indicando, se llevaron a cabo utilizando el programa informático *SimaPro* y la base de datos *Ecoinvent 3*. El proceso computacional integrado en *SimaPro* clasifica directamente todas las salidas y las cuantifica asignando los factores de caracterización integrados y proporcionando de una manera sencilla los resultados en cada categoría de impacto definida.

#### 5.3.2.4. Interpretación de los resultados del ACV

La fase de interpretación es realmente una etapa que se va implementando desde el inicio del ACV (ver *Figura 86*). A medida que avanzamos en el análisis fue necesario ir haciendo una interpretación de la información que gestionada y de los resultados que se iban obteniendo en cada una de las fases.

La interpretación como etapa final de análisis de ciclo de vida puede adquirir la forma de conclusiones y recomendaciones para la toma de decisiones respecto al producto o sistema que estamos estudiando. En el caso de esta investigación en que los fluidos evaluados están constituidos por distintos compuestos, se procedió a identificar cuáles suponen los mayores impactos dentro de las mezclas de sales estudiadas. De esta manera, que se pudo identificar puntos de mejora en las distintas categorías de impacto estudiadas. Se verificó que los resultados eran coherentes y consistentes y por último se procedió a hacer una comparativa entre los distintos fluidos identificando aquellos más recomendables desde el punto de vista medioambiental.

---

# **CAPÍTULO 6**

## **Resultados y discusión**

---





## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Caracterización de las propiedades físicas y térmicas del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos.

Como se ha introducido en secciones anteriores de esta tesis, aunque los carbonatos alcalinos han sido ampliamente estudiados para aplicarlos en la producción de electricidad mediante pilas de combustible, los estudios relativos a su aplicación en la tecnología termosolar son escasos. Ello se debe a que ha sido en estos últimos años cuando se ha empezado a despertar un interés real en los carbonatos para ser utilizados en la tecnología de torre central, donde son requeridos fluidos que permitan aumentar la temperatura de operación de estas plantas [21, 96, 99].

La composición de la mezcla seleccionada como objeto de estudio en esta tesis es 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , en porcentaje en peso. Como se detalló durante la revisión bibliográfica en la [sección 3.3](#), esta formulación ternaria es la que presenta un menor punto de fusión de todas las posibles combinaciones de los tres carbonatos [96, 107]. Por ello, en primer lugar en esta tesis, se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo de sus propiedades físicas y térmicas desde el punto de vista de su aplicación en la tecnología termosolar de torre, que a día de hoy busca alcanzar temperaturas por encima de 650 °C [26, 30, 44]. La caracterización se ha hecho, en primer lugar, a través de la determinación de las propiedades físicas y térmicas de mayor importancia en la absorción y almacenamiento de energía térmica. Estas propiedades son: las temperaturas de fusión, congelación y degradación, la densidad, el calor específico, la densidad energética y la viscosidad.

En segundo lugar, se ha estudiado la compatibilidad de esta mezcla de carbonatos con aceros comerciales, con el fin de evaluar el tipo de materiales que deberían utilizarse en las plantas de torre central una vez se implantara la utilización de estos fluidos. Las temperaturas seleccionadas para este estudio han sido 700 °C, 750 °C y 800 °C.

Una vez caracterizada la mezcla ternaria de carbonatos, se ha estudiado la influencia de la adición de distintos compuestos con el objetivo de mejorar las propiedades de la mezcla eutéctica, y de manera específica, de disminuir su temperatura de fusión y congelación.

Por último, se ha llevado a cabo un análisis del ciclo de vida, tanto de la mezcla ternaria de carbonatos, como de sus versiones aditivadas. El ACV permite evaluar el impacto medioambiental de estas mezclas y proporcionar información relevante a la industria a la hora de decidir los nuevos fluidos a utilizar en la próxima generación de plantas termosolares de torre central.

### 6.1.1. Temperatura de fusión y congelación del ETCA

La temperatura de fusión se define como aquella a la que un sólido pasa a estado líquido a una presión estándar de 1 atmósfera. De igual manera, la temperatura de congelación es la equivalente al proceso inverso, en el que un líquido pasa a estado sólido.

Las temperaturas de fusión y congelación, como se explicó anteriormente, se pueden determinar a partir de la curva obtenida de la calorimetría diferencial de barrido, que se denominará curva DSC, en la que se representa el flujo de calor frente a la temperatura. Idealmente, estos procesos se producen a temperatura constante y por tanto en la curva DSC los puntos de fusión y congelación aparecerían como líneas rectas, sin embargo, en condiciones reales el cambio de estado se produce en un pequeño rango de temperaturas y, por tanto, se reflejan en las curvas DSC como picos de una determinada anchura.

En una curva DSC, además de la fusión y la congelación aparece cualquier proceso que se produzca e implique una absorción o cesión de energía en forma de calor. Algunos procesos puede ser la evaporación del agua contenida en las muestras, transiciones de fase, etc.

En este estudio se han llevado a cabo la determinación de las curvas DSC de cinco muestras de una misma mezcla del ETCA, en la *Figura 97* y *Figura 98* se puede ver conjuntamente los resultados obtenidos.

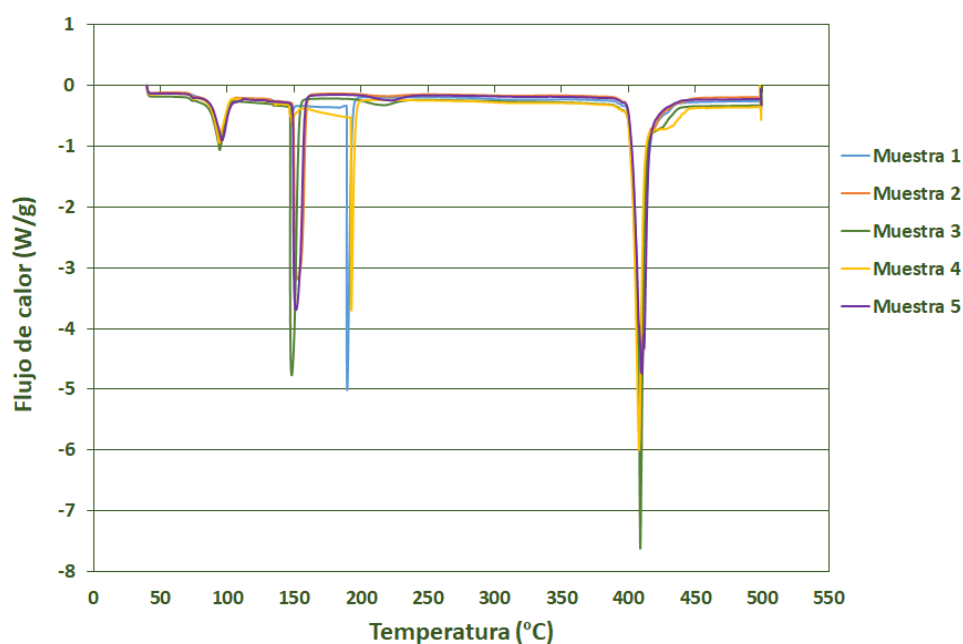


Figura 97. Curvas DSC del calentamiento de la mezcla ternaria de carbonatos 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$

En el diagrama ternario mostrado en la [Figura 60](#) se establece el punto de fusión del eutéctico en 397 °C por lo que el rango de temperatura de los ensayos calorimétricos se ha fijado en 500 °C para asegurarnos de registrar el proceso de fusión. La [Figura 97](#) se corresponde con el calentamiento de las muestras desde la temperatura ambiente hasta 500 °C y la [Figura 98](#) con el enfriamiento en ese mismo rango de temperaturas.

Lo más llamativo de la curva de calentamiento es que aparecen varios picos antes del correspondiente a la fusión. Sin embargo, al analizar la curva obtenida durante el enfriamiento (ver [Figura 98](#)) se detecta como único pico el correspondiente a la congelación de la mezcla. Esto indica que existen algunos procesos endotérmicos irreversibles durante el calentamiento de la mezcla. Posteriormente profundizaremos en el análisis de estos fenómenos, pero en primer lugar nos centraremos en la determinación de las temperaturas de fusión y congelación del ETCA.

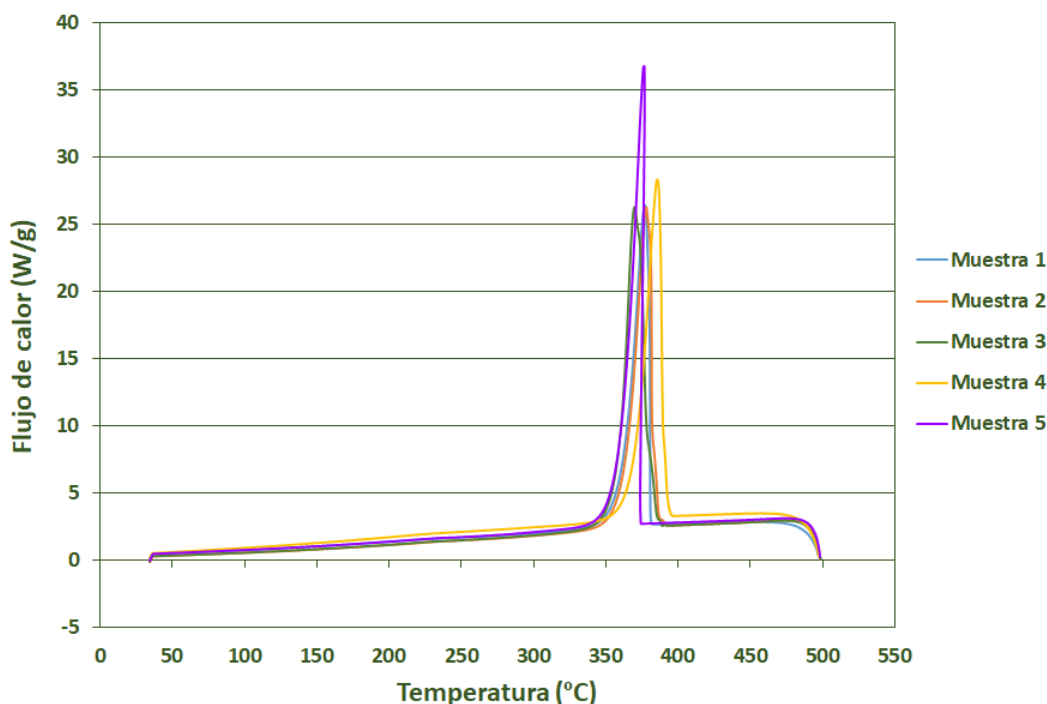


Figura 98. Curvas DSC del enfriamiento de la mezcla ternaria de carbonatos 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$

Como ya se explicó en el [apartado 5.1.2](#) del procedimiento experimental, los picos de una curva calorimétrica se pueden definir mediante distintas temperaturas (ver [Figura 68](#)). No siempre es necesario indicar varias temperaturas características, pero sí es muy importante especificar cuál es la que se selecciona para definir el proceso, ya que puede haber una gran diferencia entre unas y

otras [241]. A modo de ejemplo se han determinado todas las temperaturas características del pico de fusión y se han recogido los valores medios en la *Tabla 20*.

*Tabla 20. Temperaturas características del pico de fusión del eutéctico ternario de  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$*

	Valor medio	Desviación típica
T inicial (°C)	395.5	3.8
T inicial extrapolada (°C)	404.0	1.6
T máxima de pico (°C)	408.8	0.9
T final (°C)	437.3	7.0

En la *Tabla 20* se observa que definir una temperatura u otra como característica puede implicar diferencias de más de 40 °C. No especificar cuál es la que hemos determinado puede llevar a errores, especialmente cuándo comparamos con los resultados obtenidos por otros investigadores. En esta investigación, de cara a facilitar la discusión de resultados, vamos a tomar como temperatura del proceso la correspondiente **a la máxima de pico**, que como se puede ver en la *Tabla 20* muestra una menor desviación entre las distintas muestras. Según este criterio, tal como se muestra en la *Tabla 21*, se ha determinado el valor medio para la temperatura de fusión y de congelación en base a los ensayos realizados. A su vez, se ha determinado también la entalpía asociada a cada uno de los dos procesos, mediante la integración de los picos correspondientes.

*Tabla 21. Temperatura y entalpía medias de fusión y congelación del eutéctico ternario de 32% $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 35% $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 33% $\text{Na}_2\text{CO}_3$*

	Valor medio	Desviación típica
Temperatura de fusión (°C)	408.8	0.9
Temperatura de congelación (°C)	377.9	4.9
Entalpía Fusión (J/g)	245.1	20.4
Entalpía Congelación (J/g)	217.4	13.3

Por tanto, las temperaturas de fusión y congelación del eutéctico de carbonatos determinadas en esta investigación son 408,8 °C y 377,9 °C, respectivamente. La fusión tiene asociada una entalpía de 245,1 J/g y la congelación de 217,4 J/g.

Toda la literatura relativa al eutéctico ternario de carbonatos establece su punto de fusión alrededor de los 400 °C [99, 188, 190, 212, 236, 241] y así lo muestra también el diagrama ternario de la base de datos de FactSage® (ver *Figura 60*) que proporciona una temperatura de fusión de 398 °C. Concretamente, Sang et. al determinan una temperatura de fusión de 415,7 °C, considerando la temperatura máxima de pico igual que en nuestro caso [241]. Olivares et al. por otro lado toma

como referencia la temperatura inicial extrapolada y reporta valores de 401 °C cuando el análisis lo hace en una atmósfera de argón y 405 °C cuando la atmósfera es de aire [99]. Estudios más recientes, como el llevado a cabo por Fereres et al., fija la temperatura de fusión en 399,5 °C cuando toma la correspondiente al máximo de pico igual que en nuestro caso [236]. Este último dato es el que muestra la mayor divergencia con los resultados de esta investigación, especialmente debido a que el método y el equipo utilizado durante su investigación es prácticamente igual al utilizado en esta tesis.

A pesar de que desde el punto de vista de la industria termosolar es más crítico el punto de congelación que el de fusión, únicamente se ha encontrado un estudio de Sang et al. en el que determinan esta propiedad y que obtuvieron un valor de 380,6 °C [241]. Como podemos ver en la *Tabla 21*, la congelación de la mezcla se produce aproximadamente 30 °C por debajo de la temperatura de fusión determinada. Sang et al. obtienen un resultado similar con una temperatura de fusión de 415,7 °C y un punto de congelación de 380,6 °C. Este fenómeno de retraso en la congelación se debe al efecto del sobreenfriamiento (conocido más comúnmente por su designación en inglés, *supercooling*) [326, 327]. El sobreenfriamiento es un fenómeno cinético que tiene su fundamento en el proceso de cristalización. Para que se produzca la cristalización de una sustancia es necesario que inicialmente se forme un núcleo, esto es, una estructura organizada de átomos a partir de la cual el cristal puede ir creciendo [326, 328]. El tiempo necesario para que se forme ese núcleo es lo que hace que la congelación se retrase con respecto a la fusión. Desde el punto de vista de la utilización de los carbonatos como fluido caloportador en las plantas de torre, el sobreenfriamiento podría considerarse una ventaja ya que supone un aumento en el rango de operación del fluido y una reducción en los costes de los sistemas de traceado de la planta. Sin embargo, es importante tener en cuenta que este fenómeno de sobreenfriamiento puede verse reducido e incluso eliminado ante la presencia de impurezas sólidas en el fluido, ya que éstas pueden actuar como núcleos de cristalización. Las sales utilizadas en este estudio tienen una pureza elevada por lo que la existencia de impurezas de alto punto de fusión está limitada. A lo largo de la vida de una planta las sales fundidas pueden irse degradando e incorporando elementos sólidos externos como por ejemplo óxidos procedente de la degradación de los aceros. Por ello, es necesario mantener una monitorización de las propiedades de las sales en planta a lo largo de su vida útil para poder evaluar la evolución de las mismas y establecer las medidas necesarias para contrarrestar sus efectos en la operación de la instalación.

❖ *Identificación de procesos endotérmicos en el ETCA previos a la fusión*

Como se ha indicado, en la curva DSC de calentamiento (*Figura 97*) se detectaron tres picos endotérmicos antes del correspondiente a la fusión. Sin embargo, no se han encontrado referencias en bibliografía acerca de la existencia de esos procesos endotérmicos durante el calentamiento de la mezcla eutéctica. Para cada uno de ellos se ha tomado su temperatura máxima de pico y se ha calculado la media respecto a todos los ensayos realizados.

*Tabla 22. Temperaturas de los procesos endotérmicos previos a la fusión del ETCA en la curva DSC de calentamiento.*

	Valor medio	Desviación típica
Pico 1 (°C)	94.8	0.8
Pico 2 (°C)	149.7	2.3
Pico 3 (°C)	199.4	14.7

Observando la *Tabla 22* se determina que el proceso asociado al Pico 1 se produce alrededor de los 95 °C, el Pico 2 alrededor de 150 °C y el Pico 3 alrededor de los 200 °C. Si comparamos la *Figura 97* y la *Figura 98*, vemos que estos picos no aparecen en la etapa de enfriamiento de la muestra por lo que se descarta que se trate de transiciones sólidas en el seno de la mezcla.

Como primer paso para determinar el origen de los tres picos detectados se llevó a cabo una calorimetría de barrido diferencial sobre cada uno de los tres carbonatos puros,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Las curvas DSC de calentamiento de los tres compuestos junto con la correspondiente al eutéctico se pueden ver en la *Figura 99*. En ella se observa que las curvas DSC de los carbonatos de sodio y potasio presentan picos en el mismo rango de temperaturas (marcado con líneas discontinuas) que el observado en el eutéctico, mientras que se puede observar que en el carbonato de litio no se produce ningún proceso que involucre absorción ni cesión de calor, por tanto, los picos observados durante el calentamiento de la mezcla ternaria procederán de los compuestos  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

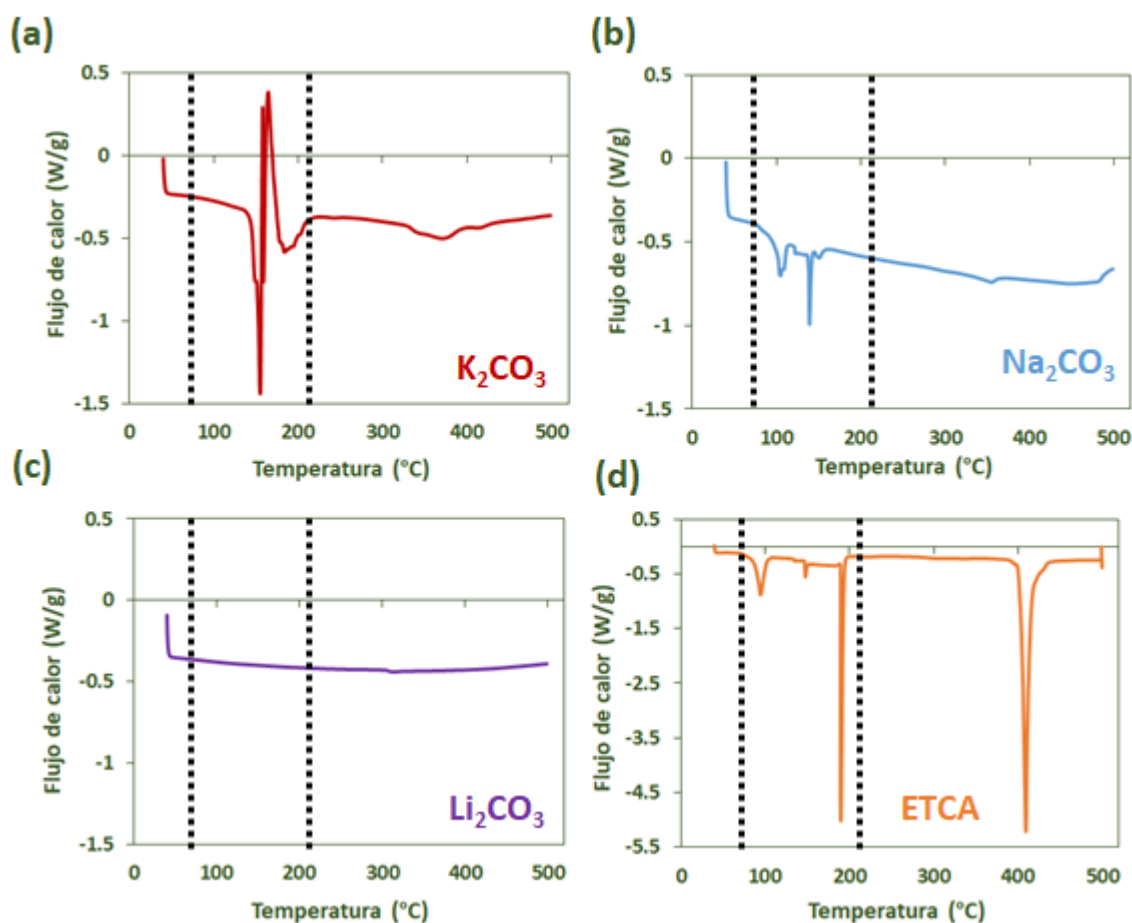


Figura 99. Curvas DSC de calentamiento de los compuestos: (a)  $K_2CO_3$ , (b)  $Na_2CO_3$ , (c)  $Li_2CO_3$  y (d) mezcla eutéctica de  $Li_2CO_3 - K_2CO_3 - Na_2CO_3$

Omran et al. estudiaron la curva DSC de la mezcla binaria 35%  $Li_2CO_3$ -65%  $K_2CO_3$  y observaron dos picos endotérmicos, uno a aproximadamente 100 °C y un segundo a 500 °C, correspondiendo este último al punto de fusión de la mezcla. Sus estudios indicaron que el pico detectado a 100 °C era debido a la evaporación del agua contenida en los carbonatos [329]. Por tanto, los picos podrían deberse a la evaporación de la humedad contenida inicialmente en los carbonatos de sodio y potasio. Los crisoles utilizados son teóricamente herméticos, pero se ha comprobado experimentalmente que cuándo se generan gases en su interior provocan una sobrepresión en el crisol, y este, pierde la hermeticidad.

Dado que los picos no se observan en la curva de enfriamiento, la evaporación del agua de la muestra o la generación de gases como producto de alguna reacción de degradación en el seno de la mezcla podrían explicar su presencia. En ese caso, tras el primer calentamiento y la consecuente eliminación del agua o de alguna impureza presente, los picos deberían desaparecer.



Para confirmar esta hipótesis se sometió a la mezcla a un pretratamiento que consistió en calentarla lentamente (5 °C/min) hasta 250 °C y mantenerla a esa temperatura durante 15 minutos. A continuación, se enfrió a una velocidad de 5 °C/min hasta temperatura ambiente. Una vez finalizado el pretratamiento, se realizó un ensayo DSC normal hasta 500 °C igual que los explicados anteriormente. En la *Figura 100* se muestra tanto la curva calorimétrica obtenida durante el pretratamiento como la curva DSC posterior. Los resultados muestran que, efectivamente, tras el pretratamiento los picos endotérmicos desaparecen lo que confirma que los procesos que se producen son irreversibles. Cuando hablamos de irreversibilidad, en este caso nos referimos a que, si alguno o todos los picos se deben a la deshidratación de las sales, el agua en forma vapor sale del crisol y por tanto no tiene posibilidad de condensar durante el enfriamiento. Si los picos se deben a otras reacciones de degradación, en ellas se producirán productos gaseosos que igualmente salen del crisol y no están disponibles para la reacción inversa durante el enfriamiento.

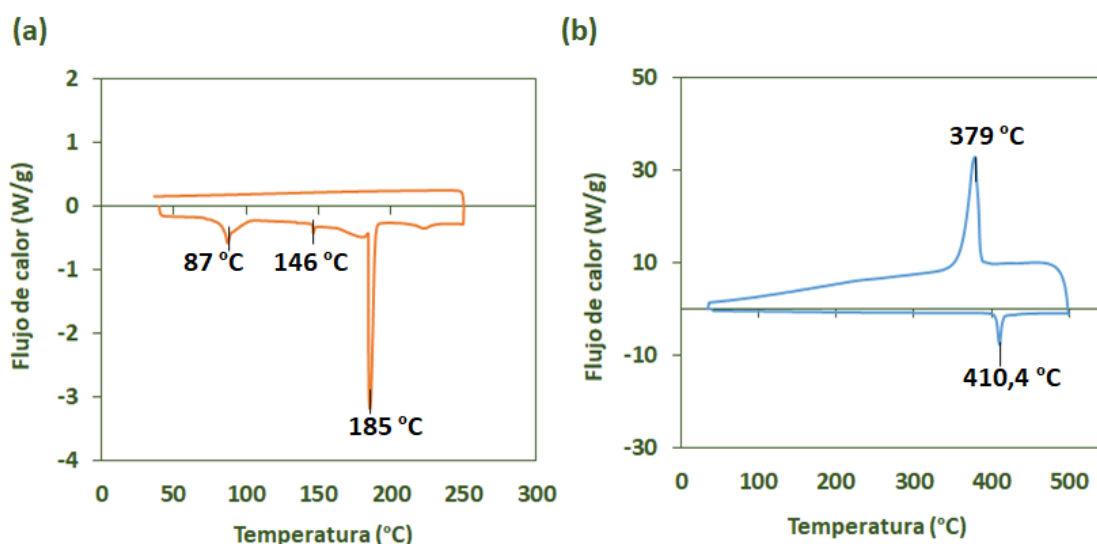


Figura 100. (a) Pretratamiento de la mezcla eutéctica  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ , (b) Curva DSC tras el pretratamiento

Esta irreversibilidad observada puede ser el motivo por el que no encontramos referencias en bibliografía a estos picos previos a la fusión observados en la curva DSC. En la mayoría de los estudios consultados encontramos que los investigadores someten a la mezcla eutéctica de carbonatos a un pretratamiento. En algunos casos, el pretratamiento consiste en un prefundido durante la preparación de la mezcla hasta 450 °C – 500 °C [99, 236]. En base a los resultados observados en esta tesis, esas condiciones hacen que las reacciones correspondientes a los tres picos, se produzcan durante el pretratamiento, y, por tanto, no sean detectadas durante los ensayos térmicos. Otros autores realizan un pretratamiento con el objetivo de eliminar la posible humedad

de los carbonatos y mantienen la mezcla a 120 °C – 150 °C durante un determinado número de horas [241, 330]. Las curvas DSC mostradas en estas publicaciones comienzan a una temperatura superior a 200 °C por lo que no podemos confirmar que esas condiciones sean suficientes para eliminar los compuestos responsables de esos procesos endotérmicos iniciales.

Durante el estudio sin pretratamiento de la muestra, se determinó la temperatura de fusión del ETCA en  $408,8 \pm 0,9$  °C y la temperatura de congelación en  $377,9 \pm 4,9$  °C (ver *Tabla 21*). Los valores obtenidos tras el pretratamiento en el ensayo DSC de la *Figura 100.b*) fueron de 410,4 °C y 379 °C respectivamente. Los resultados indican que el pretratamiento tendría un efecto máximo de  $\pm 2$  °C en el punto de fusión y en el de congelación del ETCA.

Las conclusiones obtenidas hasta este momento respecto a los picos endotérmicos presentes durante el calentamiento del ETCA en el rango de temperaturas entre 80 °C y 200 °C, son que estos picos tienen su origen en procesos que generan gases (bien por reacciones de degradación de los propios carbonatos o de impurezas presentes en ellos, bien por la evaporación del agua). Este hecho implica una pérdida de masa de las sales que será visible en los ensayos termogravimétricos de la muestra realizados en la siguiente sección de esta tesis.

Este es un dato de interés especialmente a nivel industrial donde la cantidad de sales utilizada está en el rango de miles de toneladas [26, 331]. En caso de utilizarse en las plantas, habría que tener en cuenta tanto la pérdida de masa que se producirá durante la primera fusión, como los consumos energéticos extra debidos a estos procesos endotérmicos en el seno de la mezcla.

El grupo de investigación *Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados*, al que pertenece esta investigadora, ha realizado numerosos trabajos para la industria termosolar. Durante las investigaciones ha confirmado que en las plantas industriales no se presta la atención que se debería al proceso inicial de fusión de las sales, sin embargo, un buen protocolo de fusión puede conseguir grandes reducciones tanto en el consumo energético asociado a esta operación como en el tiempo necesario para llevarla a cabo. Ante una implantación del eutéctico de carbonatos en las plantas de torre termosolares, se recomienda el desarrollo de un protocolo de fusión que optimice estos dos parámetros.

### 6.1.2. Temperatura de degradación del ETCA

En la *Figura 101* se muestran las curvas termogravimétricas obtenidas para dos muestras del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos (ETCA). En dicha curva, como ya se suponía, se observan etapas de pérdidas de masa a las mismas temperaturas a las que se producen los procesos endotérmicos identificados en la curva DSC.

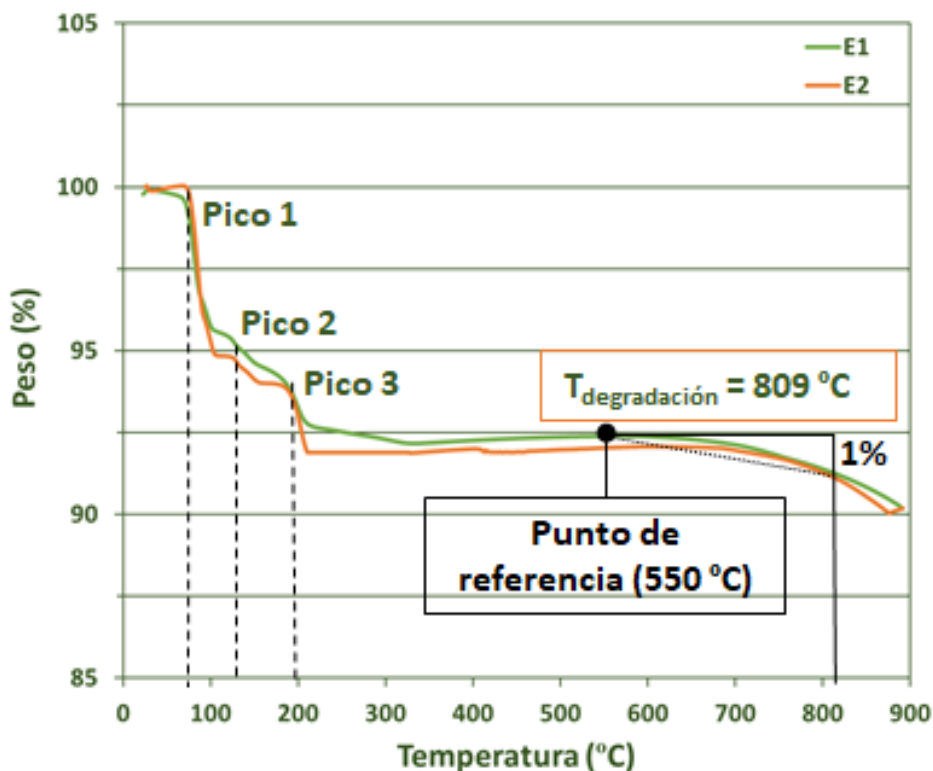


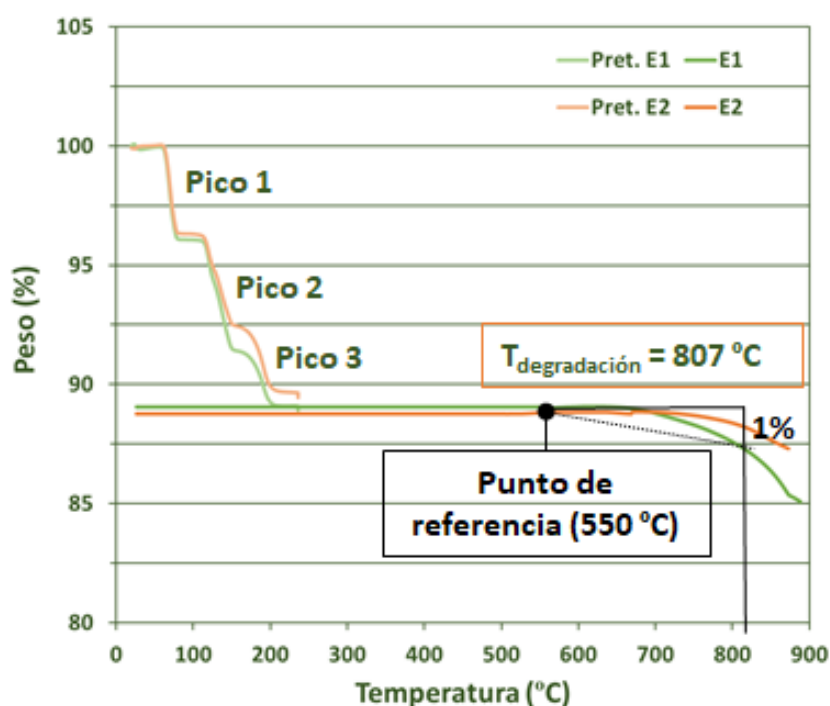
Figura 101. Curvas termogravimétrica del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos sin pretratamiento.

Para determinar la temperatura de degradación en estas muestras, a las que no se les ha realizado ningún pretratamiento, se ha despreciado la pérdida de masa inicial y se ha tomado como punto de referencia el porcentaje de masa registrada a 550 °C. Se ha seleccionado la temperatura de 550 °C porque se observa que en esas condiciones la mezcla eutéctica se encuentra estable. En esta misma *Figura 101* se ha indicado la temperatura de degradación media del ETCA definida como aquella en la que la muestra ha perdido un 1% de su masa. **La temperatura de degradación del ETCA sin pretratamiento obtenida en esta investigación es de 809 °C.**

A continuación, se aplicó un pretratamiento similar al definido en la sección anterior (calentamiento a 5 °C/min hasta 250 °C. Isotherma durante 15 minutos y enfriamiento a aproximadamente 9 °C/min hasta temperatura ambiente) antes de realizar el ensayo

termogravimétrico para determinar la temperatura de degradación. El objetivo de realizar el pretratamiento en este caso es determinar si tiene alguna influencia en la temperatura de degradación de la muestra y obtener más información acerca de los procesos que se producen en las primeras etapas del calentamiento.

Los resultados de la curva gravimétrica tras el pretratamiento están recogidos en la *Figura 102*. Lo más relevante que se observa es que se confirma que una vez se calienta el ETCA por encima de los 200 °C desaparecen todos los compuestos inestables y la mezcla ternaria muestra un comportamiento absolutamente estable hasta que alcanza temperaturas alrededor de los 700 °C.



*Figura 102. Curvas termogravimétrica del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos con pretratamiento.*

Para determinar la temperatura de degradación se ha seguido la misma pauta que en el caso anterior, se ha tomado como referencia la masa del eutéctico ternario a 550 °C y a partir de ahí se ha determinado la temperatura a la que la mezcla ha perdido un 1% de su masa. Los resultados indicados en la misma *Figura 102* muestran que **la temperatura de degradación del ETCA con pretratamiento obtenida en esta investigación es de 807 °C.**

En conclusión, el pretratamiento no tiene ningún efecto apreciable en la temperatura de degradación del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos. Basándonos en los resultados de temperatura de congelación y degradación obtenidos hasta ahora, la implantación del ETCA en la

tecnología de torre permitiría aumentar el rango de temperaturas de operación del actual 250 °C – 565 °C hasta 450 °C – 800 °C.

Diversos estudios indican que, un aumento alrededor de 100 °C en la temperatura del vapor que se genera en las plantas termosolares, puede conllevar hasta un incremento del 15% en el rendimiento de las turbinas basadas en el ciclo Rankine [179, 180]. Por tanto, según los resultados obtenidos, la implantación del ETCA como fluido caloportador en la tecnología de torre central permitiría aumentar el rendimiento del área de generación eléctrica más del 30%.

Como se indicó en el procedimiento experimental, los ensayos de degradación se han llevado a cabo utilizando aire como gas de purga. Olivares et al. y Fereres et al. estudiaron el impacto del gas de purga en la estabilidad de la mezcla ternaria de carbonatos. Ambos autores coinciden en afirmar que el ETCA es especialmente inestable en contacto con aire y obtienen valores de temperatura de degradación de 670 °C y 590 °C respectivamente. Olivares define la temperatura de degradación como la temperatura a la que la velocidad de pérdida de masa de la muestra ( $dMasa/dt$ ) es superior a 0,01 mg/min. En este caso, la diferencia tan llamativa en los resultados se explica por la diferencia de criterios aplicados. Sin embargo, Fereres et al. utilizan el mismo criterio que el definido en esta tesis (temperatura para la que se ha perdido un 1% de la masa de carbonatos), por lo que caben dos explicaciones para esta diferencia de más de 200 °C entre nuestros resultados y los suyos; una podría ser que los equipos utilizados en sus investigaciones sean más antiguos y por tanto menos precisos y con un mayor error asociado a la técnica. Una segunda explicación, podría derivarse de la pureza de los carbonatos utilizados para la preparación del ETCA, o incluso un efecto combinado de las dos. Sin embargo, para poder tener una idea clara sería necesario tener más información del procedimiento experimental seguido por Fereres et al.

Por otro lado, Sang et al. y Wu et al. reportan valores para el punto de degradación del ETCA alrededor de 850 °C, más acorde con nuestros resultados, aunque no indican que criterio han seguido para definirlo [225, 241].

#### ❖ *Identificación de procesos endotérmicos en el ETCA previos a la fusión*

A fin de seguir profundizando en la caracterización de los procesos que se producen entre 80 °C y 200 °C en el ETCA, se ha determinado la pérdida de masa media asociada a cada uno de los picos endotérmicos, así como la pérdida total (Ver *Figura 103*). Según estos resultados, la mayor pérdida de masa (4,26%) se produce durante el proceso endotérmico correspondiente el Pico 2, que se produce a una temperatura aproximada de 150 °C. La pérdida de masa asociada al Pico 1, es

ligeramente menor (3,82%) y se produciría una temperatura entre 90 °C y 100 °C. El Pico 3 se observa a una temperatura cercana a los 200 °C y la pérdida de masa cuantificada para el proceso endotérmico asociado es del 2,48%.

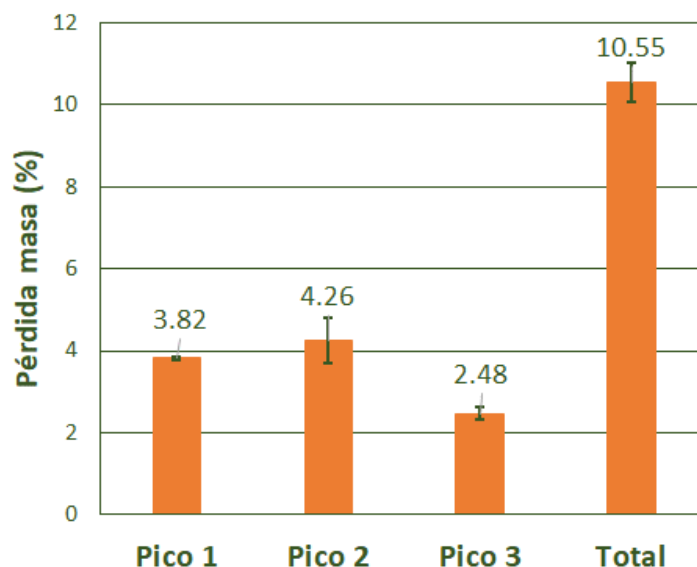


Figura 103. Pérdidas de masa asociadas a cada uno de los tres procesos endotérmicos detectados.

Como se demostró con las calorimetrías de barrido diferencial de los tres compuestos puros, los procesos endotérmicos tienen su origen únicamente en el carbonato de sodio y en el carbonato de potasio. Por ello se llevó a cabo una termogravimetría de estos dos compuestos por separado. Los resultados de los dos ensayos están recogidos en la *Figura 104*.

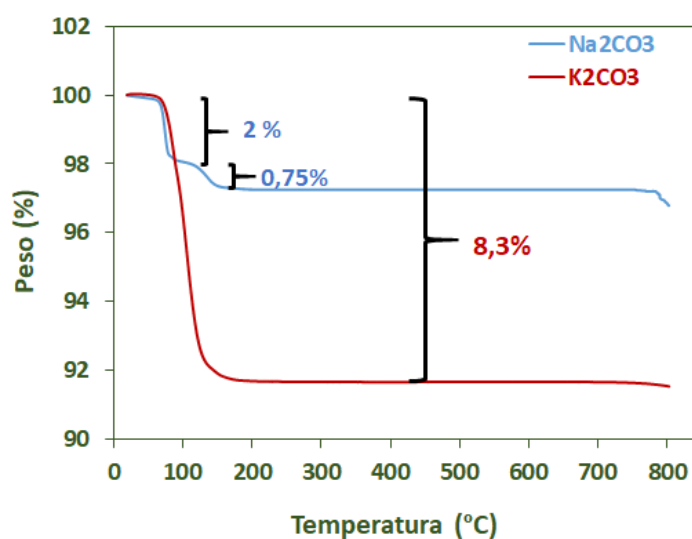


Figura 104. Curvas termogravimétricas de los carbonatos de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Los resultados de la *Figura 104* muestran varios hechos relevantes:

- La pérdida de masa que sufre el ETCA proviene principalmente del carbonato potásico ( $K_2CO_3$ ). Este compuesto pierde un 8,3% en el rango de temperaturas de 80 °C a 200 °C.
- La pérdida de masa del  $K_2CO_3$  se produce a través de un único proceso (se observa una pérdida de masa continua).
- La pérdida de masa del  $Na_2CO_3$  es debida a dos procesos diferenciados. Se observan dos etapas diferentes de pérdida de masa. En la primera se produce una pérdida alrededor del 2% y en la segunda alrededor del 0,75%.
- La pérdida total de masa entre los dos compuestos coincide con la observada en el ETCA en el mismo rango de temperaturas.

El siguiente paso lógico en el estudio de estos procesos endotérmicos es identificar qué especies son las que se están degradando.

Una pérdida de masa superior al 10% es un dato muy llamativo que indica que los compuestos que dan origen a los procesos endotérmicos se encuentran en un porcentaje superior a este. Con estos valores es posible la identificación de estos compuestos mediante la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica tiene un límite de detección de compuestos de entre el 1% - 2%, esto quiere decir que, cuando se está trabajando con mezclas, sólo es posible identificar la presencia de compuestos que se encuentren por encima de ese porcentaje. Cuando los compuestos cristalinos se encuentran por debajo de ese límite no es posible diferenciar los picos correspondientes del ruido propio de la técnica [332-334].

En la *Figura 105* y la *Figura 106* se muestran los difractogramas correspondientes al  $K_2CO_3$  y  $Na_2CO_3$ , respectivamente. Las especies cristalinas identificadas se indican en ambas gráficas. Además, la técnica de difracción de rayos X permite un análisis semicuantitativo de las especies presentes en la muestra, por lo que, en la *Tabla 23* se recogen los porcentajes de los compuestos cristalinos identificados en las dos muestras.

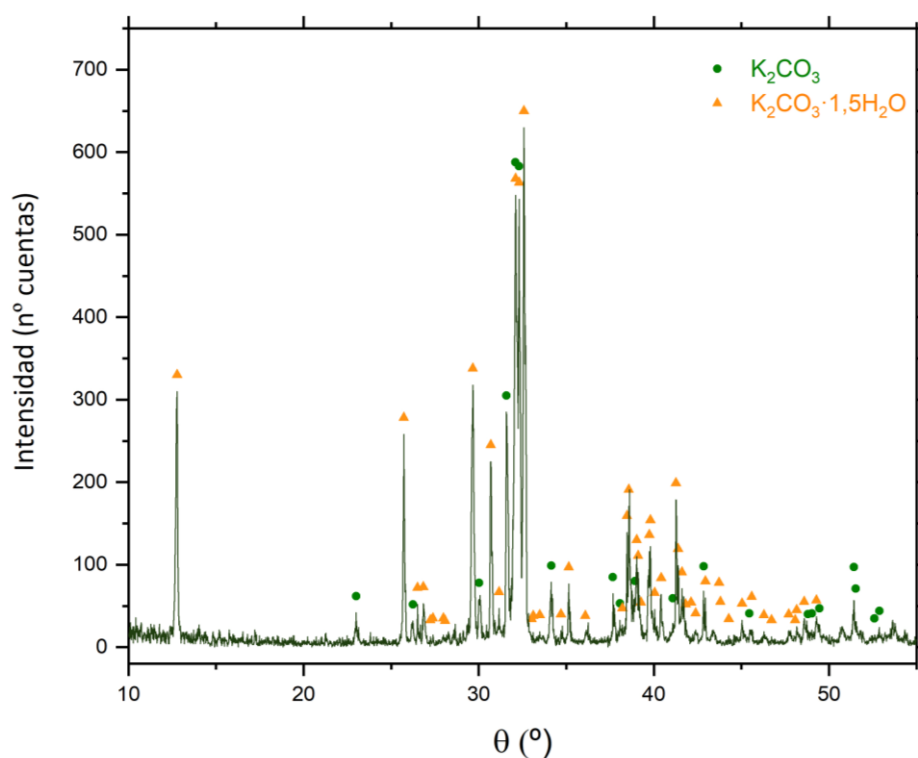


Figura 105. Resultados de la difracción de rayos X del carbonato potásico ( $K_2CO_3$ ).

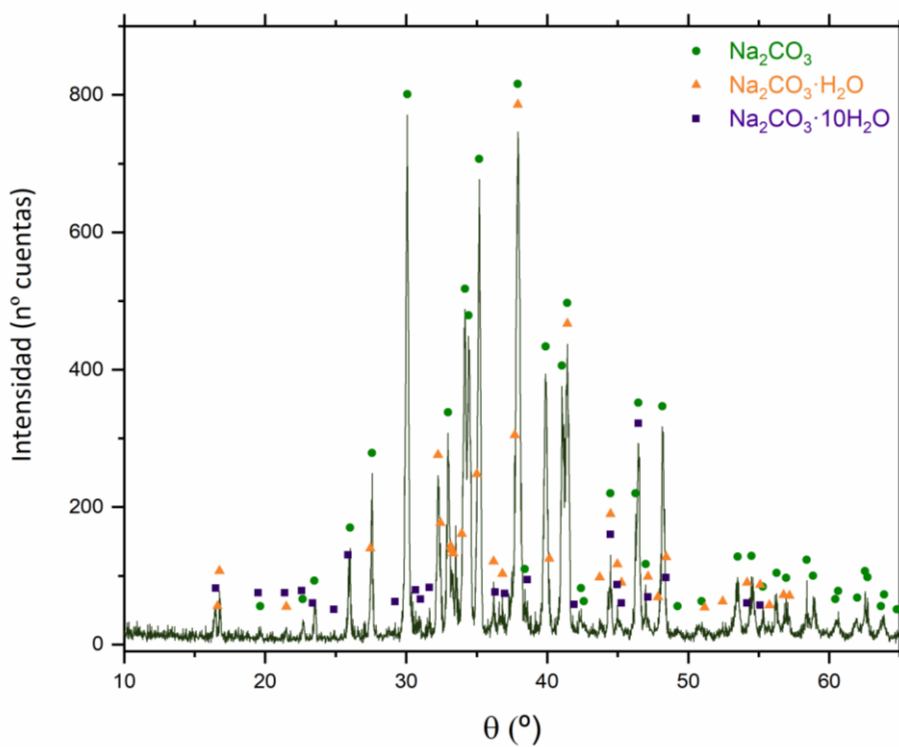


Figura 106. Resultados de la difracción de rayos X del carbonato sódico ( $Na_2CO_3$ ).



Tabla 23. Porcentaje en masa de las especies cristalinas presentes en el carbonato potásico ( $K_2CO_3$ ) y en el carbonato sódico ( $Na_2CO_3$ ).

	Especie (% peso)	
	$K_2CO_3$	$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$
Muestra $K_2CO_3$	30	70

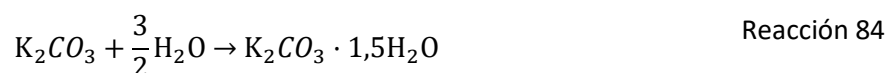
	Especie (% peso)		
	$Na_2CO_3$	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
Muestra $Na_2CO_3$	71,4	23,5	5,1

Como se puede ver en la *Figura 105* y la *Figura 106*, los carbonatos de sodio y potasio no se encuentran como carbonato puro deshidratado. En el caso del  $K_2CO_3$  encontramos que, de hecho, la especie mayoritaria (70% de la masa) es el carbonato de potasio hidratado con una molécula y media de agua ( $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ ).

Revisando la literatura relativa al carbonato de potasio, se ha encontrado que el método más común de producción es a partir de la electrolisis del cloruro de potasio para dar hidróxido de potasio, y este último se carbonata con dióxido de carbono, dando lugar a una disolución de carbonato potásico y agua [319]. En ella precipita el  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ , que mediante una etapa de calcinación por encima de 200 °C elimina el agua de cristalización y da lugar al  $K_2CO_3$  deshidratado. La secuencia de reacciones indicadas se muestra a continuación (*Reacción 82 - Reacción 84*) [319].

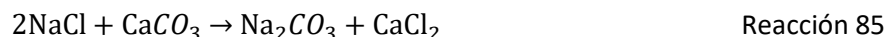


Una vez deshidratado, el  $K_2CO_3$  reacciona con el agua a temperaturas tan bajas como 50 °C – 70 °C. La reacción de formación del  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$  se muestra en la *Reacción 84*. Esta reacción es exotérmica, y por ejemplo, a una temperatura de 60 °C supone un desprendimiento de energía de alrededor de 99 kJ/mol de  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$  formado [335].



Por tanto, el alto contenido de  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$  en el producto  $K_2CO_3$ , puede ser debido a que durante la fabricación del mismo no se llevó completamente a cabo la etapa de calcinación o bien a que ha estado almacenado en ambientes húmedos y ha reaccionado con el agua presente en el ambiente.

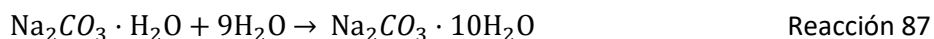
En el caso del carbonato sódico,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se ha encontrado que su fabricación se lleva a cabo, principalmente, mediante el proceso Solvay [318]. Este proceso tiene como materias primas principales la salmuera ( $\text{NaCl}$ ) y la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y la reacción global sería la indicada por la *Reacción 85*:



El proceso industrial es realmente más complicado e involucra también amoníaco y dióxido de carbono, aunque ambos compuestos se recuperan prácticamente en su totalidad al final del proceso. El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que se obtiene finalmente es en una disolución acuosa a partir de la cual se cristaliza principalmente el carbonato de sodio monohidratado ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). En una etapa posterior se calcina para obtener el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  deshidratado [318]. Aunque la formación del carbonato de sodio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), no se contempla en el proceso Solvay, diversos estudios confirman que su formación es espontánea a temperatura ambiente [336-338].



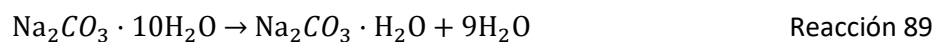
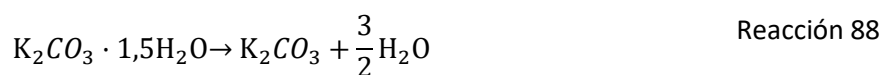
$$\Delta G^\circ = -85,4 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H^\circ = -58,7 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -12,3 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H^\circ = -52,6 \text{ kJ/mol}$$

Los datos de energía libre de Gibbs y entalpía indicados en la *Reacción 86* y *Reacción 87* indican que la formación de las formas hidratadas del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  son espontáneas a temperatura ambiente, y que la deshidratación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  se produce más fácilmente que la del  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Por ello, a medida que aumenta la temperatura se deshidratará primero el carbonato decahidratado y a continuación el monohidratado. Esto explica los dos picos endotérmicos que se observan en la curva DSC del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ver *Figura 99*).

Por tanto, con toda la información recopilada quedan explicados los tres picos endotérmicos detectados en las curvas DSC del ETCA, así como las pérdidas de masa asociadas observadas en las curvas gravimétricas. La deshidratación del carbonato de potasio es el origen de la mayor pérdida de masa en forma de agua. Resumiendo, a continuación, se indican las tres reacciones que se producen en el seno de la mezcla cuando se le ha sometido a un aumento de temperatura programado:



La identificación de estos carbonatos hidratados aporta información muy relevante de cara a una posible implantación del ETCA en plantas industriales. Tanto si la presencia de los carbonatos hidratados es debida a la falta de calcinación durante su producción o a la reacción de los carbonatos con el agua ambiente, sería necesario asegurar su deshidratación antes de introducirlos en planta o tener en cuenta la pérdida de masa asociada a la hora de determinar la cantidad de sales inicial, así como el sobrecoste de inversión que llevaría asociado.

### 6.1.3. Densidad del ETCA

La densidad de la mezcla ternaria de carbonatos fue determinada siguiendo el procedimiento experimental descrito en la [Sección 5.1.4](#). Las muestras fueron sometidas al pretratamiento definido en esta tesis con el fin de eliminar los carbonatos hidratados. En la [Figura 107](#) se ha representado los valores medios de densidad obtenidos en el rango de temperaturas de 420 °C a 650 °C.

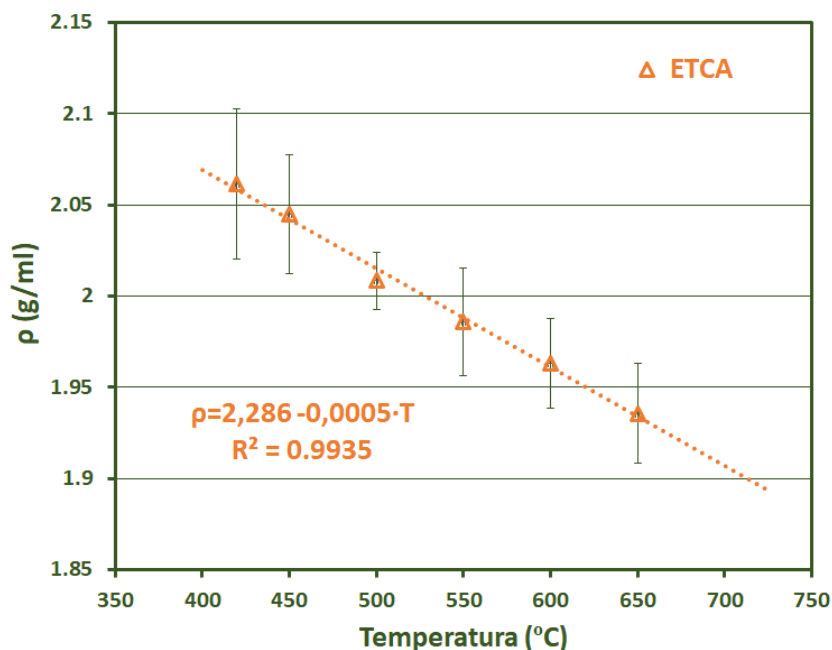


Figura 107. Valores de densidad del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos y expresión de la variación de la densidad con la temperatura.

Como ya se comentó, por limitaciones del método no ha sido posible determinar experimentalmente la densidad a temperaturas superiores a 650 °C. Sin embargo, y dado que el objetivo es utilizar esta mezcla de carbonatos hasta temperaturas por encima de los 700 °C, se ha determinado una expresión para la variación de la densidad con respecto a la temperatura. Todos los estudios consultados en bibliografía, así como los mostrados, indican un comportamiento lineal y descendente con la temperatura de la densidad de mezclas de carbonatos alcalinos, y concretamente del ternario objeto de este estudio. [107, 141, 237, 238, 240]. En nuestro caso se ha observado este mismo comportamiento, y por tanto la expresión determinada se corresponde con una recta de pendiente negativa, cuya expresión se muestra en la *Figura 107* y en la *Ecuación 91*.

$$\rho \left( \frac{g}{cm^3} \right) = 2.286 - 0,0005 \cdot T(^{\circ}C) \quad \text{Ecuación 91}$$

En la *Figura 108* se pueden ver comparativamente los resultados obtenidos por otros autores encontrados en bibliografía, con los determinados en esta investigación.

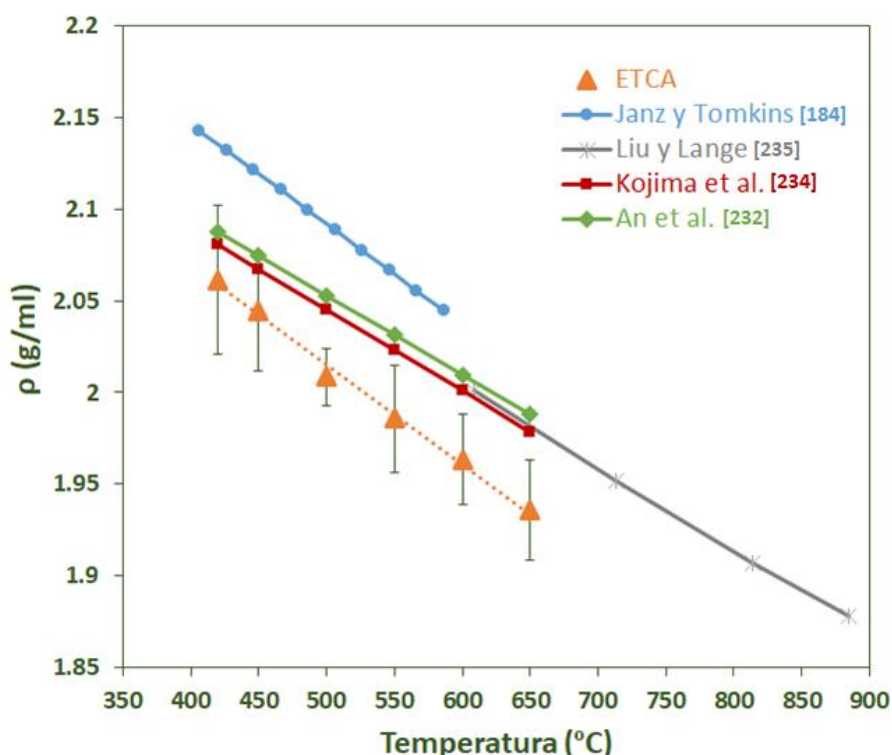


Figura 108. Valores de densidad del ETCA obtenidos en esta investigación y comparación con los valores determinados por otros autores [186, 235, 237, 238]

Los valores medios de densidad obtenidos en este estudio son menores que los observados por los otros autores, especialmente comparados con los de Janz que fueron obtenidos mediante el método de Archimede a principios de los años 80 [186]. La densidad medida en este estudio muestra una gran desviación con nuestros resultados y con todos los demás estudios encontrados en bibliografía. Esto probablemente tiene su origen en el error experimental asociado a los equipos y técnicas más rudimentarias utilizados hace cuarenta años.

Liu y Lange utilizaron también el método de Archimede, pero se centraron en un rango de temperaturas más elevado que el considerado en este trabajo [238]. Kojima et al. por el contrario utilizó el método de la presión máxima de burbuja, que es en realidad una técnica para determinar la tensión superficial de un fluido [237, 240]. Son relevantes los resultados de An et al. [235] que utilizan el método de Archimede y, que como se puede ver en la *Figura 108*, obtienen una evolución de la densidad prácticamente igual que la obtenida por Kojima y sus colaboradores a pesar de utilizar un método de determinación diferente.

De manera general se observa que los valores de densidad obtenidos en esta investigación son menores que los encontrados por estos autores. Sin embargo, un análisis más detallado nos muestra que a bajas temperaturas, y teniendo en cuenta el error asociado a las medidas de esta investigación (indicado en los datos de la *Figura 108*), vemos que los valores bibliográficos se encuentran dentro del rango definido por los resultados experimentales de esta tesis. En bibliografía no están disponibles los errores asociados a los datos de los estudios de Liu y Lange, Kojima y An, sin embargo, si asumimos errores similares se ve claramente que tanto los resultados de esta investigación como los bibliográficos se encontrarían dentro del mismo rango de valores. La técnica utilizada en esta tesis, desarrollada a partir de la picnometría, es una técnica muy sencilla que simplifica en gran medida las dificultades asociadas a trabajar con fluidos a altas temperaturas. La comparación con los resultados bibliográficos ha permitido corroborar que es una técnica válida ya que proporciona resultados que se encuentran alineados con los obtenidos con el método de Archimede y con el de presión máxima de burbuja.

En cualquier caso, la realidad es que, a día de hoy, existen muy pocos estudios de la densidad de la mezcla eutéctica 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y una completa falta de unanimidad en la técnica de determinación utilizada. Dado el reciente interés en la posible integración de este fluido en las plantas termosolares de torre, es de esperar, que al igual que este trabajo, se publiquen próximamente nuevos estudios que permitan dar aún más solidez a los valores obtenidos.

En un entorno industrial, en muchas ocasiones se simplifican los cálculos tomando un valor medio de las propiedades de los sistemas en lugar de utilizar expresiones dependientes de la temperatura. En la *Tabla 24* se muestra, en la parte inferior, el valor de la densidad media en el rango de temperaturas de 420 °C – 650 °C. Se han incluido también los valores experimentales obtenidos en esta tesis para cada temperatura y el error que se comete en cada caso al utilizar el valor medio en lugar del experimental.

*Tabla 24. Valores experimentales de la densidad del ETCA a distintas temperaturas, valor medio y desviación de los valores y % de diferencia entre valores medidos y valor medio.*

T (°C)	$\rho(T)$ ETCA	Diferencia $\rho(T)$ y $\rho_{media}$ (%)
420	2.061	3.08
450	2.045	2.24
500	2.008	0.43
550	1.986	0.71
600	1.963	1.83
650	1.936	3.21
$\rho_{media}$ (g/ml)	2.000	
$\sigma$ (g/ml)	0.048	

Como podemos ver en los resultados de la *Tabla 24*, cuando se toma el valor de densidad medio en el rango de temperaturas estudiado (420 °C – 650 °C) el máximo error que se comete es del 3,21%. No se ha encontrado información en la literatura acerca de si este error es asumible a nivel industrial, por lo que quedaría a criterio de los diseñadores/operadores de las plantas definir si es preferible utilizar la expresión en función de la temperatura o un valor medio de esta propiedad.

#### 6.1.4. Calor específico del ETCA

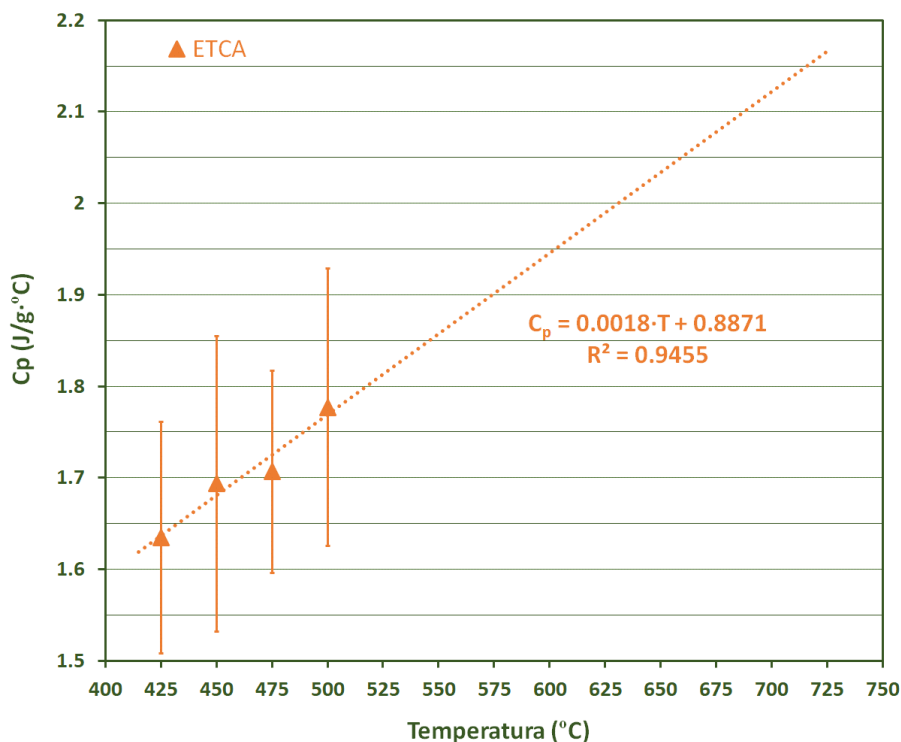
El calor específico del ETCA fue determinado a las temperaturas de 425 °C, 450 °C, 475 °C y 500 °C. Como se ha explicado en el procedimiento experimental (Ver *sección 5.1.5.2 Procedimiento de los ensayos calorimetría de barrido diferencial modulada*), por limitaciones intrínsecas al equipo de medida, no fue posible medir esta propiedad a mayores temperaturas. Todas las muestras del ETCA fueron sometidas al pretratamiento definido en esta tesis con el fin de eliminar de la mezcla toda el agua contenida en los carbonatos.

Con estos cuatro valores, representados gráficamente en la *Figura 109*, se buscó la ecuación que proporcionara el mejor ajuste y que permitiera extrapolar el cálculo del calor específico de la mezcla a mayores temperaturas.

El mejor ajuste se obtuvo para una relación lineal y ascendente del calor específico con la temperatura, cuya ecuación se muestra a continuación:

$$c_p \left( \frac{J}{g \cdot ^\circ C} \right) = 0,0018 \cdot T + 0,8871 \quad \text{Ecuación 92}$$

En la *Figura 109* se ha extrapolado la recta obtenida de ajuste por encima de los 700 °C para tener una idea de los valores de calor específico que se podrían esperar a estas temperaturas en base a los resultados obtenidos.



*Figura 109. Valores del calor específico del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos y expresión de la variación del calor específico con la temperatura.*

Observando los resultados experimentales de la *Figura 109* cabe destacar que la determinación del calor específico lleva asociada una dispersión considerablemente alta, que en este estudio se ha determinado en valores alrededor del 10%. Esta desviación está en concordancia con las desviaciones observadas en la medida de calor específico de sales fundidas, que de forma general

se reportan en un rango tan amplio como del 5% hasta cerca del 20% [101]. Estos resultados ponen de manifiesto que el calor específico es una propiedad térmica extremadamente sensible a pequeñas variaciones en el procedimiento experimental seguido cada vez que se hace una medida. La suposición para explicar la dispersión de los resultados de esta investigación se basa en la posibilidad de pequeñas variaciones en la composición de las muestras medidas, así como en pequeñas variaciones en la masa de los crisoles utilizados con respecto al de referencia. Aunque durante la preparación de la mezcla de carbonatos se asegura un buen mezclado de todos los compuestos, hay que tener en cuenta que las cantidades de muestra que requiere la técnica son de microgramos, por ello existe una cierta incertidumbre respecto a que en cada una de las muestras la composición, así como la concentración de impurezas, pueda ser exactamente la misma.

Respecto a la evolución del calor específico del ETCA con la temperatura existe mucha controversia. En la *Figura 110* se representan los resultados de esta tesis en conjunto con los de otros investigadores con el objetivo de que se puedan ver las diferencias de una manera más clara.

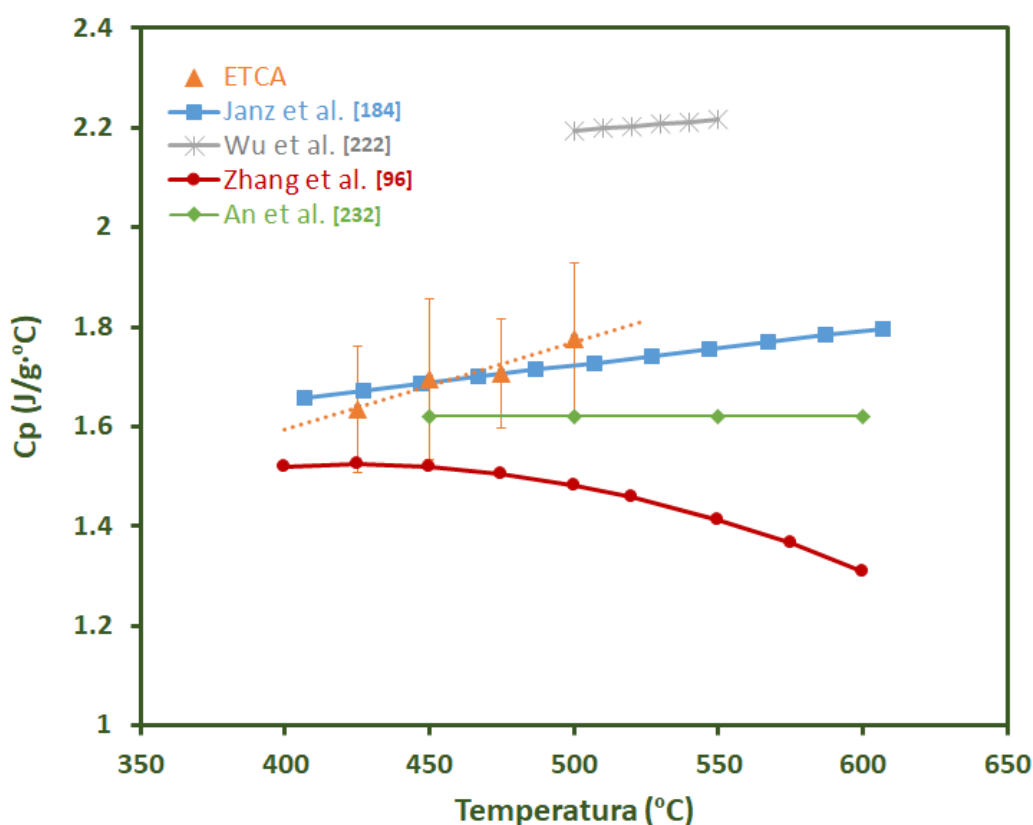


Figura 110. Valores del calor específico del ETCA obtenidos en esta investigación y comparación con los valores determinados por otros autores [96, 186, 225, 235].



Los resultados para el ETCA reportados en bibliografía por otros autores muestran todo tipo de relaciones entre esta propiedad térmica y la temperatura. Por ejemplo, Janz et al. [186] y Wu et al. [225] reportan un comportamiento similar al obtenido en esta investigación, donde el calor específico aumenta linealmente con la temperatura. Sin embargo, Zhang y sus colaboradores [96] muestran que sus resultados se ajustan mejor a un polinomio de segundo grado y que esta propiedad disminuye a medida que aumenta la temperatura. En el caso de An et. al. obtienen un valor prácticamente constante entre los 450 °C y los 600 °C [235].

Si nos fijamos en los valores del calor específico, observamos que los resultados experimentales de esta investigación son similares a los obtenidos por Janz et al. aunque la tendencia indica que a mayores temperaturas el calor específico del ETCA será superior al obtenido por estos investigadores. Sin embargo, si tenemos en cuenta la desviación determinada en esta investigación, a bajas temperaturas (hasta 450 °C), todos los resultados bibliográficos, excepto los Wu et al., se encuentran dentro del rango de valores experimentales. Para temperaturas superiores, los datos calculados por Zhang et al. se desvían de la tendencia dado que en su caso afirman que el calor específico disminuye con la temperatura. Es importante destacar que no se dispone de las desviaciones de los resultados bibliográficos, pero que según las afirmaciones de Serrano-López et al., éstas se encontrarán en valores similares a los de esta investigación, que como ya se indicó, han sido alrededor del 10%.

La técnica utilizada para determinar el calor específico ha sido la calorimetría diferencial de barrido modulada. Este método es mucho más preciso y sensible que el método comparativo utilizado por el resto de autores [339, 340]. Fereres et al. utilizan el mismo método para determinar el calor específico del ETCA a 447 °C y obtienen un valor de  $1,6 \pm 0,2 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$  frente a nuestro caso que para esa temperatura tenemos un valor de  $1,7 \pm 0,1 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ , por tanto, teniendo en cuenta las desviaciones en ambos casos, se puede afirmar que los resultados son equivalentes.

Dado que la variación del calor específico con la temperatura que se ha observado experimentalmente, es del orden de la desviación en las medidas, se considera adecuado determinar el valor medio de calor específico en base a los resultados obtenidos a distintas temperaturas. También se ha calculado la diferencia o error que supone utilizar este dato en lugar del correspondiente a cada temperatura. Los resultados se muestran en la [Tabla 25](#). Igual que se hizo para la densidad, en la [Tabla 25](#) se indica el valor medio de calor específico calculado para el rango de temperaturas 425 °C a 500 °C (en la parte inferior). Se muestran también los valores

experimentales obtenidos a cada una de las temperaturas y el error que se cometería al utilizar el valor medio en lugar del experimental.

Tabla 25. Valores medidos del calor específico del ETCA a distintas temperaturas, valor medio y desviación de los valores y % de diferencia entre valores medidos y valor medio.

T (°C)	$\rho(T)$ ETCA	Diferencia $C_p(T)$ y $C_{p_{medio}}$ (J/g·°C)
425	1.634	4.02
450	1.693	0.55
475	1.707	0.22
500	1.777	4.35
$C_{p_{medio}}$ (J/g·°C)	1.703	
$\sigma$ (g/ml)	0.059	

En ella vemos que cuándo se toma el valor medio del calor específico en el rango de temperaturas de 425 °C a 500 °C el máximo error que se comete es del 4,35% que es menor que la desviación en cada una de las medidas que hemos cuantificado en aproximadamente un 10%. Por ello, los resultados experimentales de esta tesis indican que es adecuado utilizar un valor medio de esta propiedad en lugar de determinar valores específicos para cada temperatura.

Como se ha visto, la información publicada respecto al calor específico del ETCA es escasa y entre los estudios publicados existen todo tipo de contradicciones respecto a la evolución de esta propiedad con la temperatura, así como también respecto a sus valores. En el caso de esta investigación, se da por válido que el calor específico del ETCA aumenta con la temperatura siguiendo un comportamiento lineal y que su valor medio se encuentra alrededor de 1,7 J/g·°C. Dado el error máximo entre el valor medio y el experimental es inferior a la desviación asociada a cada medida, se recomienda utilizar el calor específico medio calculado. Sin embargo, se espera que se publiquen nuevas investigaciones que confirmen estos resultados y que refuercen su fiabilidad.

#### 6.1.5. Capacidad calorífica volumétrica y densidad energética del ETCA

Como se explicó en el fundamento teórico, la densidad energética (DE) es uno de los principales indicadores de desempeño utilizados para valorar los sistemas de almacenamiento térmico [83]. Este parámetro depende de la capacidad calorífica volumétrica ( $\rho \cdot C_p$ ) y del rango de temperaturas en el que se puede utilizar el fluido, es decir, aplicado a la tecnología termosolar sería el rango de temperaturas de operación de la planta.

Para ello, se ha calculado la densidad energética del ETCA teniendo en cuenta los valores medios de densidad y calor específico determinados en los apartados anteriores. Para determinar el rango de temperaturas de operación del ETCA se han tenido en cuenta los resultados de temperatura de fusión y degradación calculados en las secciones *6.1.1 Temperatura de fusión y congelación del ETCA* y *6.1.2 Temperatura de degradación del ETCA*.

A fin de dar unos resultados más conservadores y fiables se ha tomado como referencia la temperatura de fusión (409 °C) en lugar de la de congelación (378 °C). Esta elección se ha hecho basada en que la temperatura de congelación es dependiente del fenómeno de sobreenfriamiento ya explicado y que éste puede ir variando con el tiempo en función de la presencia de impurezas en la sal.

Por ello, tomando como base para el ETCA una temperatura de fusión de 407 °C y una temperatura de degradación de 807 °C, se han considerado tres rangos de temperatura para calcular la DE. Como temperatura mínima, la que se fijaría en el tanque frío de una planta, se ha establecido 450 °C en todos los casos para asegurar un margen suficiente que evite riesgos de congelación de la sal.

Para la temperatura máxima, que se correspondería con la del tanque caliente, en el primer caso se considera utilizar la mezcla ternaria de carbonatos hasta una temperatura de 800 °C, por lo que el rango de temperaturas sería de 350 °C. En el segundo y tercer caso se han considerado dos posibilidades más conservadoras respecto a la temperatura, 750 °C y 700 °C, respectivamente. En estos casos, tendríamos que la planta termosolar de torre tendría unos rangos de operación de 300 °C y 250 °C.

Caso 1)  $T_{\text{frío}} = 450\text{ °C}$   $T_{\text{caliente}} = 800\text{ °C}$   $\Delta T = 350\text{ °C}$

Caso 2)  $T_{\text{frío}} = 450\text{ °C}$   $T_{\text{caliente}} = 750\text{ °C}$   $\Delta T = 300\text{ °C}$

Caso 3)  $T_{\text{frío}} = 450\text{ °C}$   $T_{\text{caliente}} = 700\text{ °C}$   $\Delta T = 250\text{ °C}$

En la *Tabla 26*, además de la DE, se recogen los valores medios de densidad y calor específico calculados para el ETCA y el valor de la capacidad calorífica volumétrica resultante. Al considerar valores medios, estas propiedades no varían al considerar un caso u otro. Ocurre lo mismo con la temperatura mínima considerada, que en todos los casos es de 450 °C.

Se han incluido también los mismos valores para la sal que se utiliza actualmente en las plantas comerciales (Sal Solar) [106]. En el caso de la Sal Solar, sólo se ha considerado el intervalo de

temperaturas utilizado a día de hoy en las plantas comerciales de torre central. En ellas, el tanque de sales frío se encuentra a 250 °C y el tanque caliente a 565 °C, por tanto, la densidad energética de la mezcla de nitratos se corresponde con un incremento de temperaturas de 315 °C.

Tabla 26. Valores medios de densidad, calor específico, capacidad calorífica volumétrica y densidad energética del ETCA y de la Sal Solar.

	ETCA			Sal Solar
	Caso 1	Caso 2	Caso 3	
$\rho_{media}$ (g/ml)	2.000			1.710
$C_{p_{medio}}$ (J/g·°C)	1.703			1.550
$\rho \cdot C_p$ (kJ/m <sup>3</sup> ·°C)	3405			2651
$T_{frío}$ (°C)	450			250
$T_{caliente}$ (°C)	800	750	700	565
$\Delta T$ (°C)	350	300	250	315
DE (MJ/m <sup>3</sup> )	1192	1022	851	835

Los valores de densidad energética media de la [Tabla 26](#), muestran que el ternario de carbonatos alcalinos supone una mejora con respecto a la Sal Solar, del 43% en el Caso 1, 22% en el Caso 2 y 2% en el Caso 3. Lógicamente la mejora aumenta cuanto mayor es la temperatura máxima de utilización del fluido ya que aumenta el intervalo de temperaturas que tiene un impacto directo en la densidad energética.

La capacidad calorífica volumétrica ( $\rho \cdot C_p$ ) tiene un gran impacto en la densidad energética de los fluidos. Esto se ve claramente al comparar los resultados de la DE del ETCA a 750 °C y 700 °C con la de la Sal Solar. En estos casos, el intervalo de temperaturas de trabajo es mayor para los nitratos (315 °C) que para los carbonatos (300 °C o inferior) y, aun así, debido a la  $\rho \cdot C_p$  superior, la densidad energética de estos últimos es mayor. Es significativo el valor a 750 °C que es más de un 20% superior.

Como se ha explicado, la densidad energética cuantifica la cantidad de energía que podemos almacenar por unidad de volumen en un fluido determinado. La mayor densidad energética de los carbonatos, por tanto, supone que se precisa un menor tamaño de los tanques de almacenamiento y esto se traduce en menores costes de inversión en esa partida. Aunque en todos los casos se logra una mejora al utilizar el ETCA con respecto a la Sal Solar, para que el impacto en la eficiencia de la planta sea relevante, los resultados muestran que es preferible que la temperatura máxima de trabajo de los carbonatos sea superior a los 700 °C.

### 6.1.6. Viscosidad dinámica del ETCA

Como ya se explicó en el apartado 2.4 *Propiedades de los fluidos para captación de calor y almacenamiento térmico*, las sales fundidas en general, y los carbonatos en particular, son fluidos newtonianos. Esto significa que la viscosidad no depende del tiempo o de las fuerzas tangenciales que puedan sufrir durante su circulación por las tuberías. Por ello, sólo se ha estudiado la viscosidad del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos en función de la temperatura.

La viscosidad del ETCA fue determinada en el rango de temperaturas de 400 °C a 550 °C, cada 25 °C. Como se ha explicado en el procedimiento experimental (Ver *sección 5.1.6.1 Procedimiento de los ensayos de determinación de la viscosidad*), por limitaciones del sistema utilizado no fue posible medir esta propiedad a mayores temperaturas. Dado que el objetivo de nuestro estudio es caracterizar el eutéctico ternario de carbonatos para su utilización a temperaturas superiores a 650 °C, se determinó una expresión de la viscosidad con la temperatura basada en los resultados obtenidos.

En la *Figura 111* se representa tanto los valores de viscosidad medidos experimentalmente, como la ecuación en función de la temperatura propuesta, que también está indicada en la propia figura y en la *Ecuación 93*.

$$\mu \text{ (mPa} \cdot \text{s)} = 584,69 \cdot e^{-0,007 \cdot T}$$

Ecuación 93

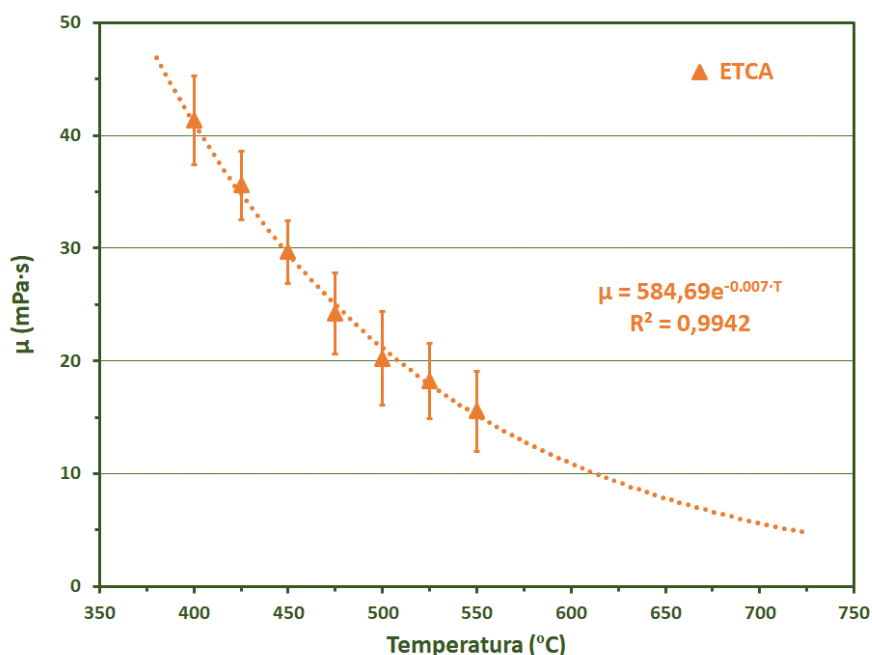


Figura 111. Valores de la viscosidad del ETCA y expresión de la variación de la viscosidad con la temperatura.

Los resultados se ajustan a una ecuación exponencial del tipo Arrhenius. En general, toda la bibliografía relativa a la viscosidad de las sales fundidas, independientemente de que sean haluros, carbonatos, nitratos, etc., reporta este tipo de comportamiento exponencial de la propiedad con la temperatura [341-343].

Los valores de viscosidad obtenidos se encuentran en el rango de 41,3 mPa·s a 15,6 mPa·s. Se ha extrapolado la ecuación de ajuste hasta valores de temperatura superiores a 700 °C para tener una idea de los valores de viscosidad esperados a esas temperaturas.

41,3 mPa·s es el valor máximo para esta mezcla dado que se ha medido justo tras la fusión, que es el momento en que el fluido presenta la mayor viscosidad. Shao et al. [344] estudiaron el impacto de la viscosidad en la eficiencia de la bomba utilizando sales fundidas de distintas viscosidades y tomando como base de comparación el agua. Sus conclusiones indican que existe un valor de viscosidad a partir del cual la eficiencia de la bomba decrece de manera más marcada. Este valor lo establecieron en 44 mPa·s. Por tanto, podemos afirmar que la viscosidad el ETCA se encuentra dentro de los valores óptimos para la tecnología y podría utilizarse con las bombas comerciales desarrolladas actualmente. En la *Figura 112* se muestran de manera conjunta los resultados de esta investigación y los de los estudios publicados más relevantes.

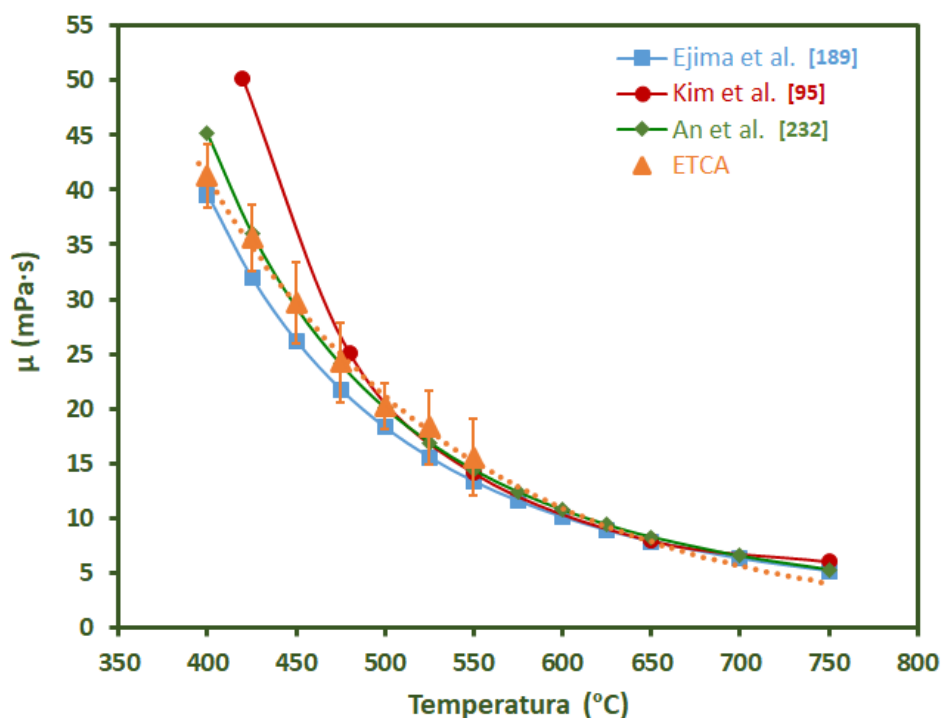


Figura 112. Valores de la viscosidad del ETCA obtenidos en esta investigación y comparación con los valores determinados por otros autores [95, 191, 235]

Como ya se ha comentado durante la revisión del estado del arte, existe muy poca bibliografía de la viscosidad del ternario de carbonatos, pero en general los estudios publicados muestran una gran concordancia entre ellos. Como se puede ver en la *Figura 112*, los resultados obtenidos son prácticamente se solapan con los de la literatura, especialmente a altas temperaturas. A las temperaturas experimentales más bajas (400 °C – 475 °C) se observa una mayor desviación, sin embargo, teniendo en cuenta la dispersión (ver barras de error en la *Figura 112*) de los resultados en todos los casos estos intervalos cubren los valores de viscosidad determinados por An et al. y Ejima et al. Los resultados de Kim a bajas temperaturas (425 °C) indican un valor de viscosidad para el ETCA alrededor de 10 puntos por encima de lo que se ha observado en estos ensayos y de los resultados obtenidos por los otros investigadores. Se considera que ese valor sería descartable, ya que, contando el presente estudio, ya son tres investigaciones independientes las que confirman que la viscosidad del ETCA a 425 °C se encuentra alrededor de los 35 mPa·s.

En esta investigación se utilizó el método rotatorio con geometría de placas paralelas mientras que Ejima et. al utilizaron el método oscilatorio y corroboraron los resultados con el método de capilaridad [191]. Kim et al. [95] y An et al. [235] utilizaron el método rotatorio, pero con geometría de cilindros concéntricos. Los resultados y su concordancia con los estudios publicados muestran que el método rotatorio con geometría de placas paralelas es adecuado para la determinación de viscosidad de carbonatos fundidos.

#### 6.1.7. Viscosidad cinemática del ETCA

Como se explicó en el fundamento teórico la densidad cinemática ( $\nu$ ) es el cociente entre la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) y la densidad de un fluido ( $\rho$ ).

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{Ecuación 94}$$

Aunque ya se han presentado los resultados tanto de la viscosidad dinámica como de la densidad del ETCA por separado, se ha considerado muy útil disponer de los valores y especialmente de una expresión que permita calcular la viscosidad cinemática directamente.

Si revisamos las temperaturas a las que se han determinado la densidad y la viscosidad del ETCA, veremos que las únicas temperaturas coincidentes en ambos estudios han sido: 450 °C, 500 °C y 550 °C. Por ello, a partir de los valores experimentales de estas dos propiedades se han calculado las viscosidades cinemáticas experimentales a esas tres temperaturas y se muestran en *Tabla 27*.

La viscosidad cinemática se ha dado en unidades de  $\text{cm}^2/\text{s}$ , para ello se ha hecho el cambio correspondiente en las unidades de la viscosidad dinámica, pasándola de  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  a  $\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$ . La desviación de este parámetro se ha calculado a partir de las correspondientes a la viscosidad dinámica y la densidad experimentales del ETCA.

Tabla 27. Valores de la viscosidad cinemática del ETCA calculados a partir de los valores experimentales de densidad y viscosidad dinámica en el rango de temperaturas de 450 °C a 550 °C.

ETCA			
Temperatura (°C)	$\mu$ (g/cm·s)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\nu$ (cm <sup>2</sup> /s)
450	0.297	2.045	0.12
500	0.202	2.008	0.09
550	0.156	1.986	0.06

La desviación en los datos de viscosidad cinemática se ha calculado a partir de los experimentales de la densidad y la viscosidad dinámica. En la *Figura 113* se pueden ver los datos junto con sus correspondientes barras de error. En base a estos se determinó una ecuación de ajuste que, igual que ocurre con la viscosidad dinámica, es una exponencial tipo Arrhenius. La expresión para determinar la viscosidad cinemática del ETCA con la temperatura se muestra tanto en la *Figura 113* como en la *Ecuación 95*.

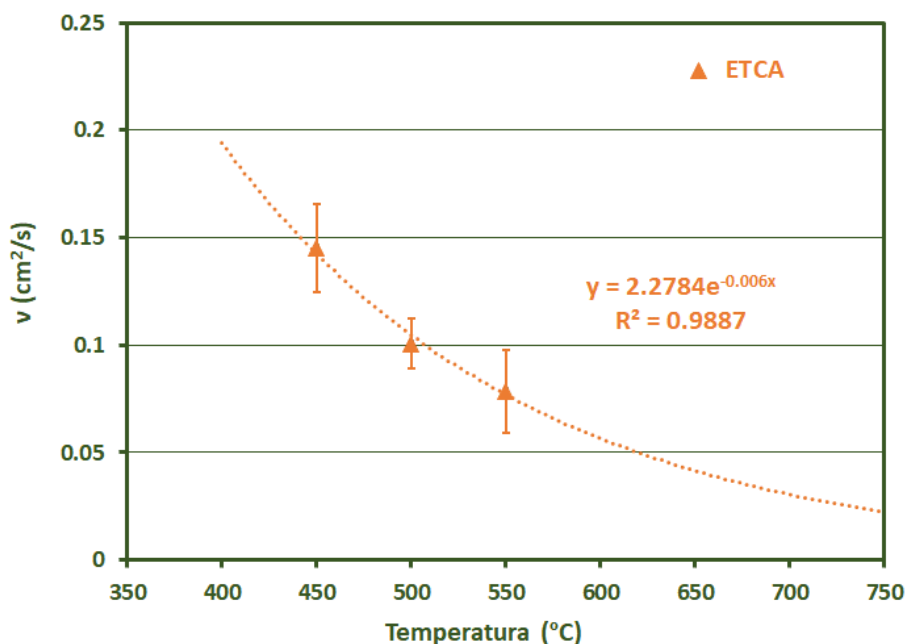


Figura 113. Viscosidad cinemática extrapolada del ETCA en función de la temperatura. Calculada a partir de las ecuaciones de ajuste de la densidad y la viscosidad dinámica del ETCA.



$$\nu \text{ (cm}^2/\text{s)} = 2,278 \cdot e^{-0,006 \cdot T}$$

Ecuación 95

Como se introdujo en la sección del fundamento teórico [2.4.6 Viscosidad](#), la viscosidad cinemática es un parámetro que se utiliza muy comúnmente en el área de la fluidodinámica y la transferencia de calor. En estas dos áreas es muy común que se engloben varias propiedades físicas de los fluidos en un mismo parámetro adimensional. Por ejemplo, la viscosidad cinemática está incluida en números adimensionales tan comunes como son el de Reynolds (Re) o el número de Prandtl (Pr). Por ello, en la fase de diseño de las plantas es útil tener tabulada esta propiedad con la temperatura.

Es importante indicar que los valores obtenidos con la [Ecuación 95](#) para temperaturas por encima de los 550 °C (temperatura máxima a la que se ha medido la viscosidad dinámica experimentalmente) son completamente extrapolados, por lo que se debe tener en cuenta la incertidumbre que llevan a asociados.

#### **6.1.8. Evaluación del impacto medioambiental del ETCA. Análisis del ciclo de vida**

Además del estudio convencional de las propiedades físicas y térmicas del eutéctico ternario de carbonatos, en esta investigación de tesis se ha querido incluir un parámetro novedoso como es el impacto medioambiental del fluido.

Dado que a día de hoy el ETCA no está implantado en ninguna planta termosolar, no existe información rigurosa y fiable sobre los impactos que tendría utilizar este fluido industrialmente. Por ello, el análisis medioambiental se ha realizado sobre el proceso de fabricación de la mezcla.

Como se explicó en detalle en el procedimiento experimental (Ver sección [5.3.2 Metodología del análisis de ciclo de vida](#)) se ha estudiado el impacto del ETCA en tres categorías que se han considerado como las más relevantes en la tecnología termosolar: la demanda acumulada de energía (DEA), el agotamiento de los recursos hídricos (ARH) y el cambio climático (CC). Todos los resultados han sido determinados tomando como base de cálculo 1 kg de ETCA.

En esta investigación, se han definido como objetivos del ACV: comparar los impactos medioambientales del ETCA con la Sal Solar y aportar información medioambiental desconocida hasta ahora respecto a la mezcla de carbonatos (ver sección [5.3.2.1 Definición del objetivo y alcance del ACV](#)). Por ello, no se ha considerado como objetivo de esta tesis profundizar en los distintos procesos de fabricación, transporte, etc. que tienen lugar hasta obtener la mezcla ETCA final. Sin

embargo, sí se considera de interés tener una idea general de los procesos de producción de los tres carbonatos ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) que la componen, por lo que a continuación se definen de manera muy resumida.

El carbonato de sodio a nivel mundial se produce principalmente mediante el proceso Solvay. Este es un proceso complejo que parte de materias primas como son la salmuera ( $\text{NaCl}$ ) y la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ). Tiene diversas etapas de calcinación y calentamiento que son el origen principal del consumo de energía [317, 318] y también de emisiones de gases de efecto invernadero. En la *Figura 114* se muestra de manera esquemática las reacciones y compuestos involucrados hasta la obtención final del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En ella se han marcado de manera especial las etapas más relevantes que requieren un aporte de energía (en rojo), aquellas con emisiones de gases de efecto invernadero (gris) y los consumos y emisiones acuosas ( $\text{H}_2\text{O}$  en azul), ya que estos factores son los que afectan de una manera más clara a las tres categorías de impacto definidas en este ACV.

En la *Figura 114* se ha representado el proceso Solvay completo, sin embargo, la línea de proceso de interés en nuestro caso es la que está marcada con las flechas de color naranja.

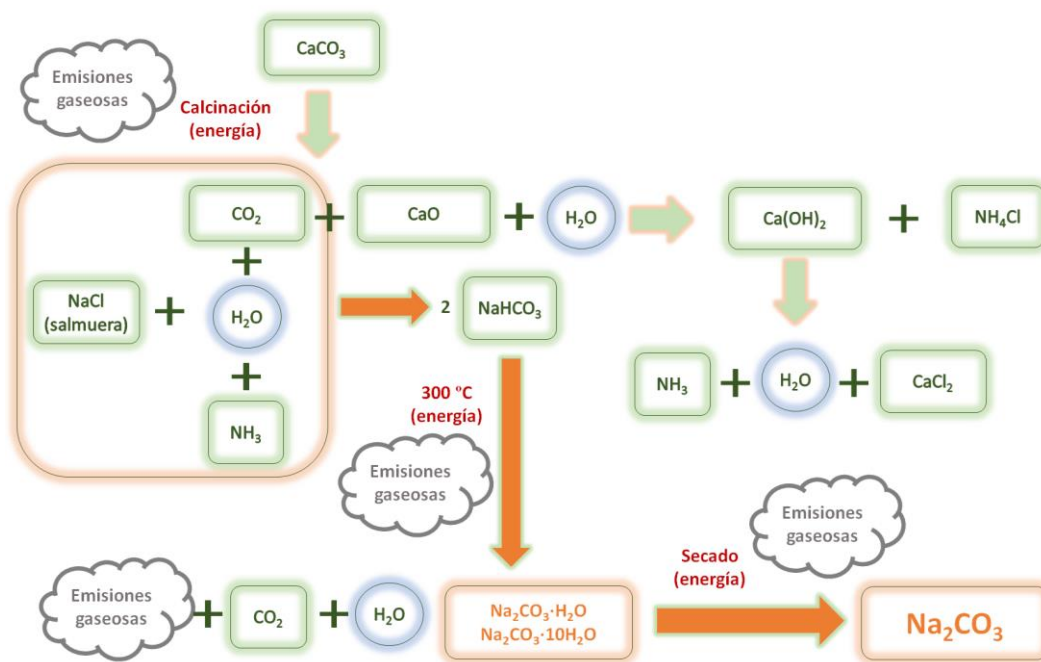
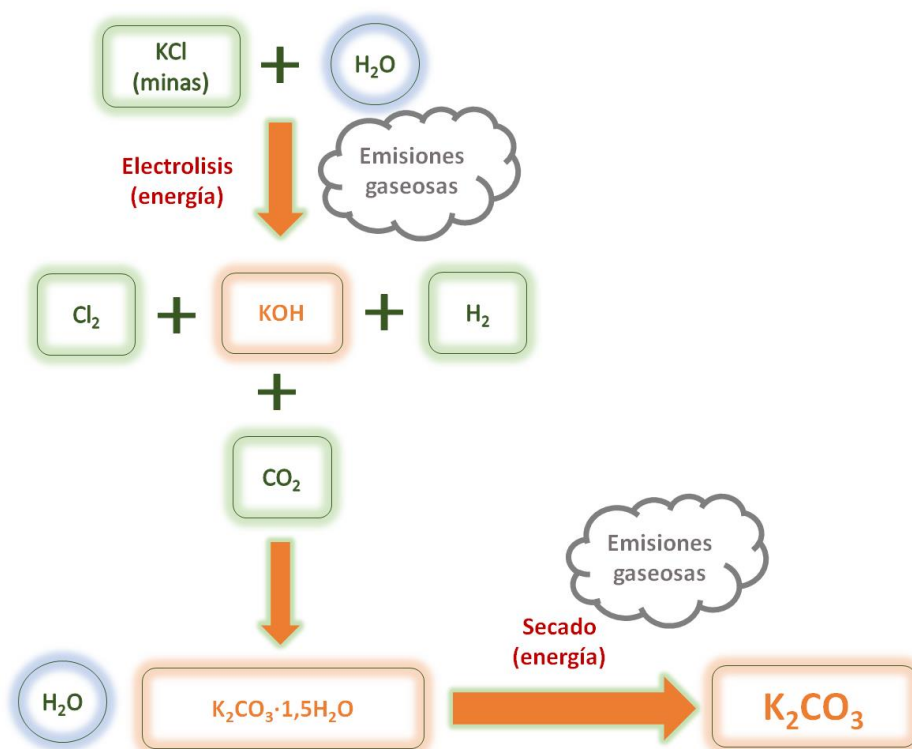


Figura 114. Esquema del proceso de fabricación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mediante el proceso Solvay.

Siguiendo estas flechas, se observa que, en una primera etapa, y a partir de la reacción de la salmuera con amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) se obtiene el bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ). Con respecto a los impactos estudiados en esta tesis, esta etapa implica un

consumo de agua que contribuirá a la categoría de impacto de agotamiento de los recursos hídricos. En la siguiente etapa, el  $\text{NaHCO}_3$  se somete a una etapa de calentamiento a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  que implica un consumo energético. Esta etapa contribuirá a las categorías de impacto de la demanda de energía acumulada (DEA) y cambio climático (CC), ya que ese consumo de energía lleva asociadas emisiones de gases que contribuyen al fenómeno del cambio climático. También impacta en el agotamiento de los recursos hídricos (ARH) ya que se generan residuos acuosos que es necesario tratar antes de poder ser reutilizados. El calentamiento del bicarbonato de sodio da como producto las formas hidratadas del carbonato de sodio. Para obtener el producto final ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se realiza un secado que de nuevo lleva asociado un consumo de energía, por lo que esta última etapa contribuye también a las categorías de impacto de DEA y CC.

El carbonato potásico se obtiene principalmente mediante electrolisis del KCl procedente de las minas [319]. En la *Figura 115* se muestra las reacciones y los productos intermedios hasta la obtención final del  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



*Figura 115. Esquema del proceso de fabricación del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mediante electrolisis del KCl.*

Igual que en el caso anterior, se han marcado de manera especial las etapas más relevantes que requieren un aporte de energía (en rojo), aquellas con emisiones de gases de efecto

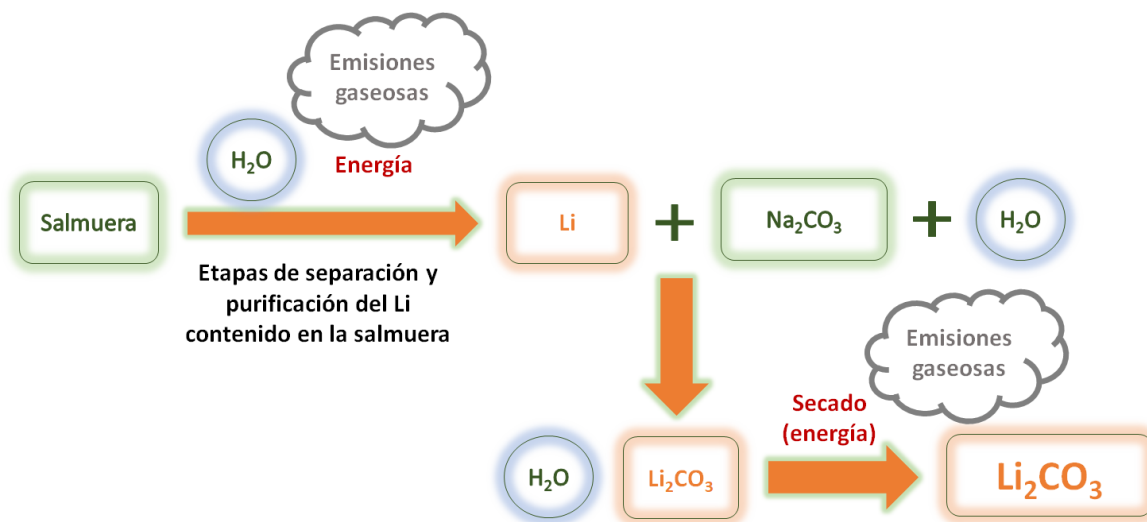
invernadero (gris) y los consumos y emisiones acuosas (azul), ya que estos factores son los que afectan de una manera más clara a las tres categorías de impacto definidas en este ACV.

La primera etapa de la producción del carbonato de potasio implica la electrolisis acuosa del cloruro de potasio (KCl) procedente de la minería. Esta etapa tiene asociada, además del consumo de agua, un consumo energético que, como ya hemos explicado, implica emisiones gaseosas con impacto en el cambio climático. Por tanto, esta primera etapa contribuirá a las tres categorías de impacto consideradas en esta investigación: agotamiento de los recursos hídricos (ARH), demanda de energía acumulada (DEA) y cambio climático (CC).

En la electrolisis se produce potasa (KOH), hidrógeno ( $H_2$ ) y cloro gaseoso ( $Cl_2$ ). La línea de producción del  $K_2CO_3$  se sigue haciendo reaccionar la potasa con dióxido de carbono ( $CO_2$ ). De esta reacción se obtiene el carbonato de potasio hidratado ( $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ ) y un residuo acuoso. El principal impacto de esta etapa es relativo al agotamiento de los recursos hídricos (ARH).

Por último, se lleva a cabo una etapa de secado del potasio hidratado para obtener el producto final ( $K_2CO_3$ ). El consumo de energía asociado y el residuo acuoso que se genera hace que contribuya a las tres categorías de impacto consideradas: DEA, CC y ARH.

En la *Figura 116* se muestra de manera muy resumida el proceso de obtención del  $Li_2CO_3$ .



*Figura 116. Esquema del proceso de fabricación del  $Li_2CO_3$  a partir de la purificación del litio presente en la salmuera.*

El carbonato de litio se obtenía originariamente a partir de la extracción de litio de las minas, sin embargo, desde comienzos del siglo XXI, la tendencia cambió completamente y a día de hoy la mayor parte del carbonato de litio es obtenido a partir de las salmueras. Este cambio se debe a que

la purificación del litio de la salmuera es un proceso mucho menos costoso (se estima que la mitad) que la extracción del mismo de las minas [320]. Igual que en los dos casos anteriores, se han marcado las etapas más relevantes que requieren un aporte de energía (en rojo), aquellas con emisiones de gases de efecto invernadero (gris) y los consumos y emisiones acuosas (azul), ya que estos factores son los que afectan de una manera más clara a las tres categorías de impacto definidas en este ACV.

En una primera etapa se suceden distintos procesos de separación y purificación de la salmuera para obtener litio. Sin profundizar en estos procesos, se puede indicar que todos ellos llevan asociados consumos de agua y aportes de energía procedente, principalmente, de combustibles fósiles. Por tanto, existirá una contribución a todas las categorías de impacto estudiadas, ARH, DEA y CC.

En la segunda etapa se observa que la producción del carbonato de litio se lleva a cabo a partir del carbonato de sodio, por lo que, aunque no aparece representado en la *Figura 116*, el proceso de fabricación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . lleva también asociados los impactos medioambientales debidos al  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

La conversión del carbonato de sodio a carbonato de litio implica un consumo de agua que contribuye al agotamiento de los recursos hídricos. El  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  obtenido inicialmente se encuentra en disolución acuosa, lo que hace necesaria una etapa de secado (consumo de energía) para obtener el producto final sólido y seco. Esta última etapa, tendrá por tanto impacto tanto en el consumo energético (DEA) como en las emisiones de gases que contribuyen al cambio climático (CC).

La fabricación del ETCA se basa en el mezclado de los tres carbonatos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , por lo que una vez analizados los procesos de producción de los tres compuestos, se procede a presentar los resultados del ACV del ETCA correspondientes a las categorías de impacto: DEA, ARH y CC.

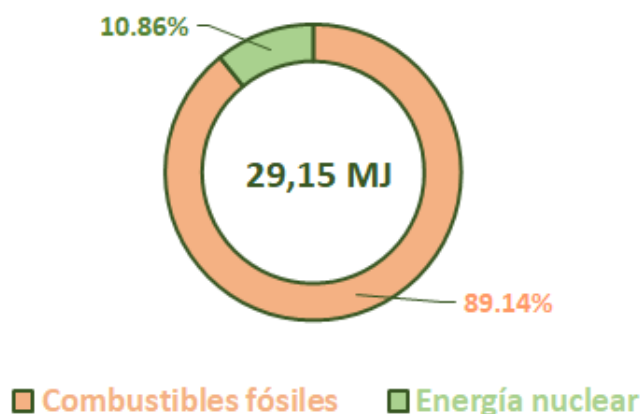
#### *6.1.8.1. Demanda de energía acumulada (DEA) del ETCA*

La primera categoría de impacto considerada es la demanda de energía acumulada (DEA) que tiene en cuenta el consumo energético de todo el proceso de fabricación de la mezcla.

El método utilizado, *Demanda de energía acumulada V1.09*, además de cuantificar la DEA total analiza las fuentes de recursos utilizadas, es decir, divide la energía utilizada según sus orígenes, renovables o no renovables, y además indica el tipo de energía dentro de cada categoría.

Lo primero que llama la atención es que la información recogida en la base de datos *Ecoinvent* muestra que la producción de carbonatos alcalinos se lleva a cabo utilizando únicamente fuentes no renovables y dentro de ellas, principalmente se utilizan combustibles fósiles y en una pequeña proporción, energía nuclear. En la *Figura 117* se puede ver el consumo total de energía que lleva asociada la producción de 1 kg de ETCA, así como la distribución de esta energía por sus fuentes.

Los resultados de la *Figura 117* indican que la producción de 1 kg de ETCA tiene un requerimiento energético de 29,15 MJ. La energía requerida procede principalmente de dos fuentes, combustibles fósiles y energía nuclear. Cuando se indica “principalmente”, se hace porque al analizar las categorías de impacto se definen criterios de corte que en nuestro caso se ha establecido en el 1%. Esto quiere decir que todos aquellos procesos que tienen un impacto menor del 1% no han sido tenidos en cuenta a la hora de cuantificar las diferentes categorías de impacto. Por ello, podemos afirmar que la utilización de energía procedente de energías renovables en la producción del ETCA es inferior al 1%.



*Figura 117. Demanda de energía acumulada y distribución por fuentes de energía de la producción de 1 kg de mezcla eutéctica ternaria: 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$*

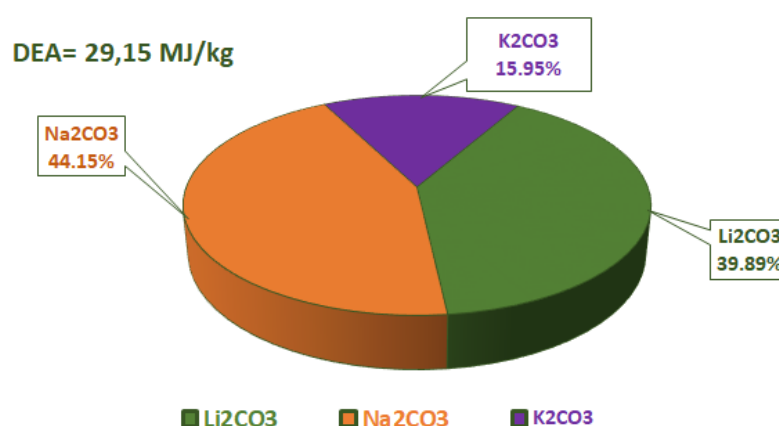
Los resultados de la *Figura 117* indican que la producción de 1 kg de ETCA tiene un requerimiento energético de 29,15 MJ. La energía requerida procede principalmente de dos fuentes, combustibles fósiles y energía nuclear. Cuando se indica “principalmente”, se hace porque al analizar las categorías de impacto se definen criterios de corte que en nuestro caso se ha establecido en el 1%. Esto quiere decir que todos aquellos procesos que tienen un impacto menor del 1% no han sido tenidos en cuenta a la hora de cuantificar las diferentes categorías de impacto. Por ello, podemos

afirmar que la utilización de energía procedente de energías renovables en la producción del ETCA es inferior al 1%.

Como muestra la *Figura 117*, más del 89% corresponde a la primera categoría, por tanto, para la producción de 1 kg de ETCA casi 26 MJ de la energía requerida proviene de la quema de combustibles fósiles. La quema de combustibles fósiles lleva asociada emisiones importantes de gases de efecto invernadero, de los cuales el más importante es el CO<sub>2</sub>. Por ello, la producción del ETCA lleva a asociado un impacto de cambio climático, como veremos más adelante.

Esto pone de relevancia que, aunque cuando se piensa en las energías renovables como una fuente de producción de energía limpia, la realidad es que todas llevan asociados impactos medioambientales que como en este caso, incluso quedan fuera de la fase de explotación de la tecnología. En el caso concreto de la DEA, el único modo de paliar su impacto es que haya una mayor implantación de energías renovables en el modelo energético, de manera que se reduzca drásticamente la cuota de combustibles fósiles. Es decir, una mayor implantación de plantas termosolares llevaría implícita una reducción en el impacto medioambiental de estas plantas por la quema de combustibles fósiles.

Una vez determinadas las fuentes de energía de la DEA, se ha analizado también la distribución de este impacto entre los componentes del ETCA, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Esta distribución se puede ver de manera gráfica en la *Figura 118*.



*Figura 118. Distribución de la demanda acumulada de energía entre los compuestos que forman el ETCA: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.*

En ella vemos, que la fabricación que requiere mayor consumo de energía es la del carbonato de sodio, seguida de la del carbonato de litio y por último la del carbonato de potasio. Esto viene

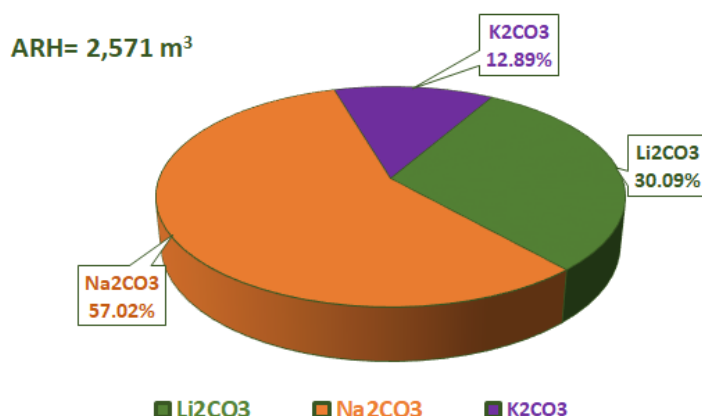
determinado por los distintos procesos de producción que se siguen para obtener cada uno de los compuestos.

Aunque no se ha cuantificado la energía involucrada en ninguno de los procesos de fabricación de los carbonatos mostrados en las *Figura 114*, *Figura 115* y *Figura 116*, estos resultados indican que la etapas de fabricación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tienen asociados mayores consumos energéticos que en los casos anteriores. El  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  precisa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en su obtención, sin embargo, el consumo energético global es menor. Esto puede ser debido a que el carbonato sódico utilizado se produzca mediante algún proceso distinto al proceso Solvay o que al integrar los dos procesos de producción juntos se realicen aprovechamientos energéticos que reduzcan el consumo global. Los resultados muestran que la fabricación del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  es la que menor impacto energético tiene en la producción del ETCA.

#### 6.1.8.2. Agotamiento de los recursos hídricos (ARH) del ETCA

La segunda categoría de impacto analizada fue el agotamiento de los recursos hídricos, la cual analiza la cantidad de agua requerida para la fabricación de 1 kg de ETCA. Los resultados de este análisis indicaron que se requieren  $2,571 \text{ m}^3$ .

A continuación, se estudió la contribución al ARH por parte de cada uno de los tres carbonatos que componen el ETCA y se muestran los resultados en la *Figura 119*. En ella se puede ver que más de la mitad del agua se consume durante la fabricación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El segundo compuesto con mayor impacto en el ARH es el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y por último el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  que contribuye con aproximadamente el 13%.



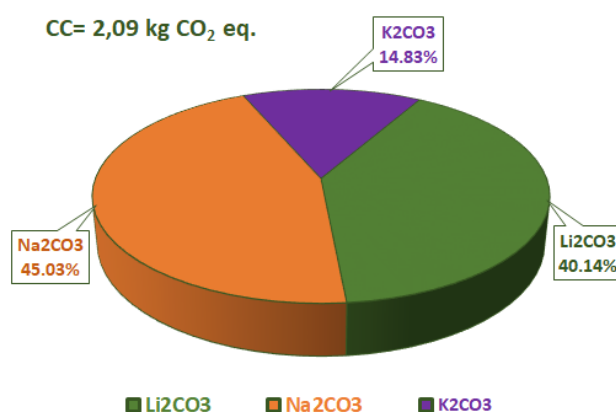
*Figura 119. Contribución de cada uno de los compuestos que forman el ETCA,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , a su impacto en el agotamiento de los recursos hídricos.*



### 6.1.8.3. Cambio Climático (CC) del ETCA

El análisis de la categoría de impacto de cambio climático se llevó a cabo de igual manera que para la DEA y el ARH. Se determinó el impacto total del ETCA y a continuación se analizó como influían los distintos componentes en esta categoría de impacto.

En el caso del CC, se determinó que la producción de 1 kg de ETCA tiene un impacto equivalente a las emisiones de 2,09 kg de CO<sub>2</sub>. La contribución de los carbonatos Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a este impacto se recoge en la *Figura 120*. El mayor impacto procede de la fabricación del carbonato de sodio seguido de una manera muy similar por el carbonato de litio. Por último, el carbonato de potasio es el que menores emisiones equivalentes produce durante su obtención.



*Figura 120. Contribución de cada uno de los compuestos que forman el ETCA, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a la categoría de impacto de cambio climático.*

Como se puede ver, la distribución es prácticamente igual a la observada en la DEA. Esto es lógico ya que las emisiones gaseosas más relevantes durante la fabricación de los tres carbonatos son las asociadas a la quema de combustibles fósiles. Por ello, los procesos que tienen mayores requerimientos de energía (producción del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), tienen también un mayor impacto medioambiental relativo al calentamiento global.

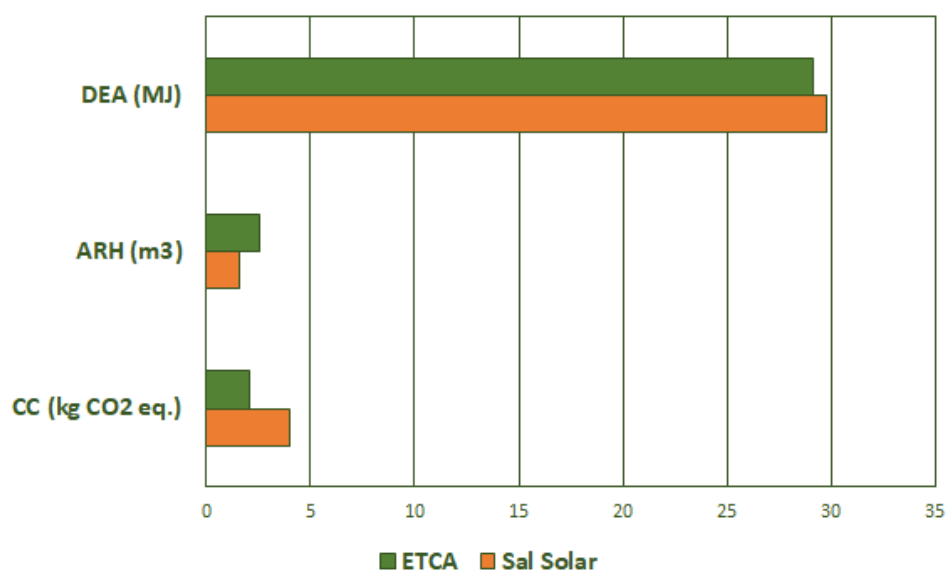
### 6.1.8.4. Comparativa del impacto ambiental del ETCA y la Sal Solar

Como ya se ha indicado, los objetivos definidos en este ACV son comparar los impactos medioambientales del ETCA con la Sal Solar y aportar información medioambiental desconocida hasta ahora respecto a la mezcla de carbonatos. Hasta ahora se han cuantificado los impactos de la fabricación del ETCA en la demanda de energía, el consumo de agua y el cambio climático,

proporcionando información novedosa respecto a este fluido. En este apartado se va a realizar una comparación con la Sal Solar respecto a estas mismas categorías de impacto.

En esta tesis no se ha profundizado en el análisis del ACV correspondiente a la Sal Solar. Para mayor información respecto al proceso de fabricación de este fluido y al estudio de su impacto ambiental se aportan a continuación varias referencias bibliográficas. Todas las investigaciones indicadas han sido desarrolladas en el seno del grupo de investigación Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados al que pertenece la autora de esta tesis [222, 223, 308, 345]. Los resultados relativos al ACV de la Sal Solar utilizados en esta tesis se han extraído de estos estudios previos realizados.

Para facilitar la comparación, los resultados del impacto medioambiental del ETCA y la Sal Solar respecto a las categorías de impacto DEA, ARH y CC se han recogido de manera conjunta en la *Figura 121*.



*Figura 121. Comparativa entre el ETCA y la Sal Solar en las categorías de impacto de demanda de energía acumulada (DEA), agotamiento de los recursos hídricos (ARH) y cambio climático (CC).*

Como muestran los resultados, la utilización del ETCA supone una mejora medioambiental con respecto a la Sal Solar en las categorías de demanda de energía acumulada y cambio climático. En cambio, la *Figura 121* indica que el proceso de fabricación de la mezcla de carbonatos tiene mayores requerimientos de agua que en el caso de la mezcla de nitratos.

Ya explicamos que la DEA está relacionada con el CC debido a que la energía utilizada en los procesos de fabricación procede principalmente de la quema de combustibles fósiles. El uso de esta

fuentes de energía lleva asociadas grandes emisiones de gases de efecto invernadero. Por ello, es coherente que, si la producción de la Sal Solar requiere mayor consumo energético, esto implique mayor impacto en la categoría de cambio climático.

A la vista de los resultados, el impacto medioambiental más significativo relativo al ETCA es el agotamiento de los recursos hídricos. Teniendo en cuenta que este tipo de plantas se sitúan en zonas con alta radiación solar y que estas suelen tener escasez de agua, el agotamiento de los recursos hídricos es una categoría de gran importancia en la tecnología. A estos efectos, el ACV aporta información muy relevante ya que indica en qué etapas del proceso de fabricación del fluido se puede actuar para intentar encontrar procedimientos alternativos u optimizar los utilizados convencionalmente para reducir este impacto.

## **6.2. Estudio de compatibilidad de materiales con el ETCA en las condiciones de operación de plantas de torre central de nueva generación. Influencia de la temperatura.**

Como se ha mostrado durante la búsqueda bibliográfica, los estudios del comportamiento de los aceros en carbonatos fundidos a temperaturas por encima de los 650 °C son muy escasos. En una primera fase de este estudio de tesis, se pretende, por un lado, determinar si los aceros inoxidables austeníticos serían suficientes para trabajar con el ETCA como fluido termosolar o si sería necesario utilizar aleaciones base níquel.

Por otro lado, se quiere determinar la temperatura máxima de utilización del ETCA en plantas termosolares desde el punto de vista de la corrosión de los materiales de construcción. Los resultados de las propiedades del fluido han mostrado que el ETCA puede utilizarse hasta temperaturas de 800 °C, por lo que se ha tomado esta como temperatura máxima de estudio. Respecto al límite de temperaturas inferior, se ha seleccionado 700 °C. Esta decisión está basada en los retos establecidos actualmente para tecnología termosolar. Como ya se explicó previamente, GEN3 es un programa del departamento de energía de los EEUU que marca una hoja de ruta para el desarrollo de una nueva generación de plantas termosolares. GEN3 establece que la tecnología de torre debe alcanzar temperaturas máximas de al menos 700 °C. Esta temperatura asegura la posibilidad de integrar turbinas de CO<sub>2</sub> supercrítico y permitiría alcanzar eficiencias energía solar – electricidad superiores al 50% frente a las actuales que se encuentra en el 25 - 35% [21, 27].

### 6.2.1. Evaluación preliminar de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel a distintas temperaturas en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos (ETCA)

En esta primera etapa, se estudiaron dos aceros austeníticos y dos aleaciones base níquel. Los cuatro materiales tienen un contenido en cromo similar (entre el 23% - 25%). Para hacer más sencilla la comparación de los resultados se va a asignar un código a las aleaciones en función de su contenido en hierro, níquel y cromo. En la *Tabla 28* se indica el nombre comercial de la aleación, la designación que se va a utilizar y su composición elemental en peso.

*Tabla 28. Nombre comercial de los aceros austeníticos y aleaciones base níquel estudiados y codificación asignada.*

Aceros	Código Fe-Cr-Ni	Composición (%peso)									
		C	Si	Mn	P	S	Fe	Ni	Cr	Mo	Otros
HR3C	51Fe - 24Cr - 20Ni	0.1	1	2	0.045	0.03	51.2	20.5	24.5	-	0,4 Nb; 0,25 N
SAN28	37Fe - 25Cr - 30Ni	0.04	0.5	1.5	0.023	0.0006	53.5	19	25	0.4	1 Cu
IN617	3Fe - 24Cr - 45Ni	0.1	1	1	-	0.015	3.0	44.5	24	8	1 Cu; 1 Al; 0,006 B, 0,6 Ti; 12 Co
IN625	5Fe - 23Cr - 58Ni -	0.1	0.5	0.5	0.015	0.015	5.0	58	23	8	3,75 (Nb+Ta); 0,4 Al; 0,4 Ti; 1 Co

Se ha estudiado la corrosión que se produce en los cuatro materiales tras estar inmersos en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos fundidos, durante 500 horas y a tres temperaturas distintas: 800 °C, 750 °C y 700 °C.

#### 6.2.1.1. Evaluación de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C

##### 6.2.1.1.1. Análisis gravimétrico de los aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C

En primer lugar, se evaluó el comportamiento de los cuatro materiales a 800 °C. En la *Figura 122* se muestran los resultados gravimétricos determinados a las 24, 72, 168, 250 y 500 horas de ensayo. Se muestran conjuntamente las cuatro aleaciones de manera que sea sencilla la comparación.

Los resultados de la *Figura 122* muestran claramente que las aleaciones base níquel presentan peor comportamiento que los aceros austeníticos. Los dos inconeles tienen una pérdida de masa continua desde el inicio del ensayo. En el caso de los aceros Fe-Cr-Ni, el HR3C presenta un ligero aumento de masa durante las primeras 24 horas, para, a continuación, sufrir una caída en las

siguientes 48 horas. A partir de las 72 horas de ensayo, este acero parece estabilizar su comportamiento y no presenta variaciones de masa acusadas. Inicialmente, el Sanicro 28 tiene un comportamiento similar, con un aumento de masa que se mantiene durante la primera semana de ensayo (168 horas), para posteriormente, mostrar una tendencia de pérdida de masa que se mantiene hasta el final del ensayo.

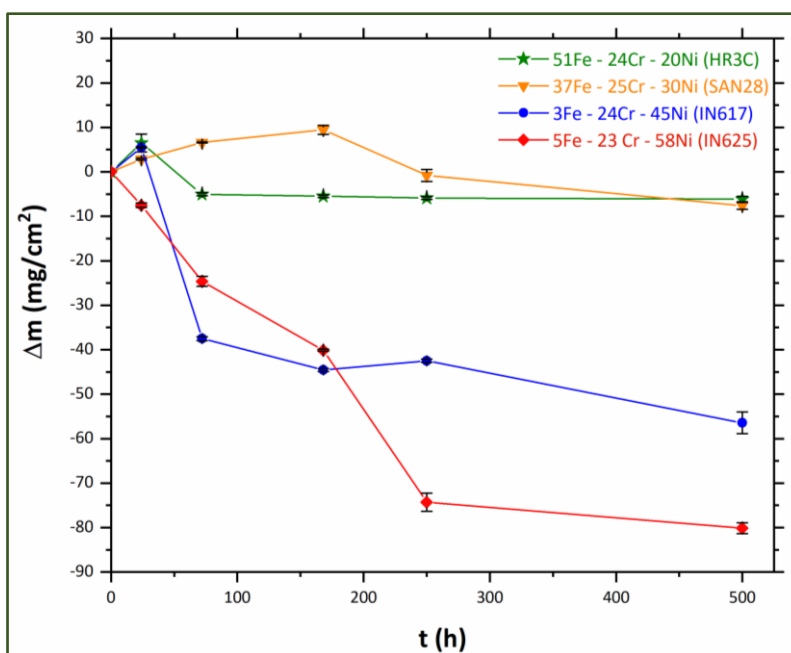


Figura 122. Resultados gravimétricos de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28), 3%Fe–24%Cr–45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe–23%Cr–58%Ni (Inconel 625) tras 500 h en contacto con el ETCA a 800 °C.

Para verlo de una manera más clara, en la [Figura 123](#) se representa la pérdida de masa acumulada por cada una de las aleaciones tras las 500 horas de ensayo.

En la [Figura 123](#) vemos que el Inconel 625 tiene una pérdida de masa más de 10 veces superior a la de los dos aceros austeníticos ensayados 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C) y 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28). La pérdida de masa de la aleación Inconel 617, aunque menor (entre 8 y 9 veces), sigue siendo mucho más elevada que la de los aceros.

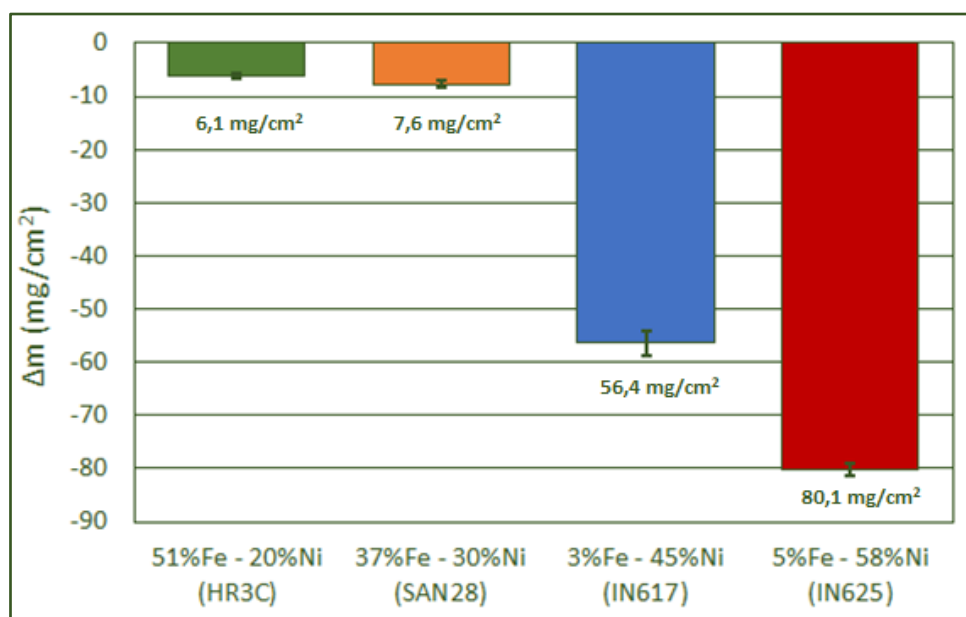


Figura 123. Pérdida de masa acumulada de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28), 3%Fe–24%Cr–45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe–23%Cr–58%Ni (Inconel 625) tras 500 h en contacto con el ETCA a 800 °C.

Como se explicó durante el procedimiento experimental (ver [sección 5.2.3 Ensayos de corrosión: gravimetría](#)), con los datos de pérdida de masa por unidad de superficie, se estimó la tasa de corrosión gravimétrica de las distintas aleaciones. En la [Tabla 29](#) se recogen los resultados obtenidos para este parámetro (TC), los cuales muestran que las tasas de corrosión de los inconeles son un orden de magnitud superior a las de los aceros austeníticos.

Tabla 29. Tasa de corrosión estimada de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28), 3%Fe–24%Cr–45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe–23%Cr–58%Ni (Inconel 625) tras 500 h en contacto con el ETCA a 800 °C.

800 °C					
Material	Código	$(\Delta m/S) \cdot 10^3$ (g/cm²)	$\rho$ (g/cm³)	t (h)	TC (μm/año)
Inconel 625	5Fe - 23Cr - 58Ni	80.1	8.44	500	1664
Inconel 617	3Fe - 24Cr - 45Ni	56.4	8.36	500	1183
Sanicro 28	37Fe - 25Cr - 30Ni	7.6	8	500	167
HR3C	51Fe - 23Cr - 20Ni	6.1	7.9	500	136

Cuando se habla de tasas de corrosión aceptables, existen diversos criterios. En la literatura general de corrosión encontramos que, a nivel industrial, se generalizan valores entre 100 y 500 μm/año [112]. Las referencias encontradas para las plantas termosolares son más restrictivas e

indican que las tasas de corrosión de los materiales utilizados deben encontrarse por debajo de las 100  $\mu\text{m/año}$  [28, 29].

Ya se ha indicado (ver *sección 5.2.3 Ensayos de corrosión: gravimetría*) que los valores de tasas de corrosión gravimétricos calculados en esta investigación no se pueden tomar como absolutos, ya que, de hecho, están subestimados y hay que tener también en cuenta los espesores metalográficos. Sin embargo, sí permiten establecer comparativas y, en este caso, afirmar que las aleaciones base níquel presentan un comportamiento catastrófico en las condiciones ensayadas ya que su tasa de corrosión estimada es un orden de magnitud superior a los valores máximos de referencia [28, 29]. Los aceros austeníticos presentan un comportamiento considerablemente mejor, sin embargo, en todos los casos superarían el valor de 100 micras/año que los haría recomendables para su utilización en contacto con el ETCA a 800 °C.

Tras el estudio gravimétrico, se pasó a analizar la microestructura de los productos de corrosión formados en distintos materiales. Todas las micrografías presentadas se obtuvieron mediante el detector de electrones retrodispersados, por lo que las zonas más claras tienen en su composición un mayor porcentaje de elementos pesados que las oscuras. Esto hace que el sustrato muestre la tonalidad más clara debido a que está constituido sólo por los elementos de la aleación y no haya presencia de oxígeno, que es un elemento mucho más ligero.

#### 6.2.1.1.2. Análisis microestructural de la aleación 5%Fe -23%Cr-58%Ni (Inconel 625) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C

En la *Figura 124* se muestra la micrografía de la sección transversal del Inconel 625. En ella podemos ver que la capa de productos de corrosión remanente tras las 500 horas de ensayo tiene un espesor de 173  $\mu\text{m}$ . Su perfil es irregular, lo que indica delaminaciones de las partes superiores. A lo largo de ella se observan diferentes zonas. Justo a continuación del sustrato sin afectar hay una capa muy fina de aspecto compacto. A continuación, se observa una capa muy porosa y con poca adherencia, ya que se observa que está prácticamente separada de la inferior en diversas zonas. Por último, se diferencia una tercera capa, la más externa, que parece que es la que se delamina con mayor facilidad. Esta capa no es continua, se observan zonas donde se han perdido partes e incluso se observan fragmentos separados de la misma.

La *Figura 124* muestra también una serie de análisis puntuales realizados mediante EDX a lo largo de la capa de productos de corrosión y están identificados como los *Espectros del 1 al 8*.

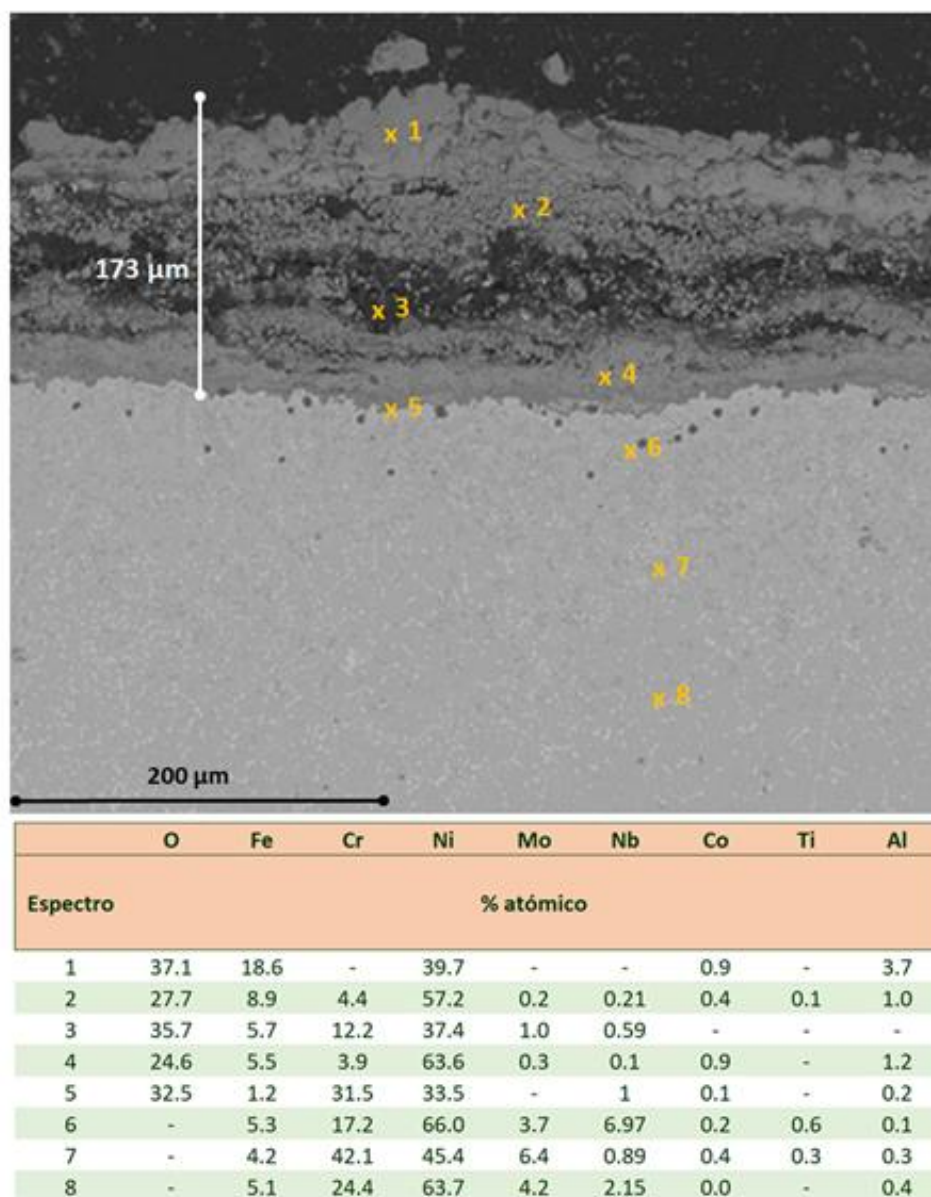


Figura 124. Micrografía de la sección transversal del 5%Fe-23%Cr-58%Ni (Inconel 625) por SEM – retrodispersados (x250) y análisis puntuales EDX. Todos ellos tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 800 °C.

Los análisis a lo largo de los productos de corrosión (*espectros del 1 al 5*) muestran que la concentración de oxígeno mantiene el mismo orden de magnitud a lo largo de toda la capa. Encontramos una mayor concentración en la parte más externa (*Espectro 1*) lo que es coherente ya que los iones óxido ( $O^{2-}$ ) y peróxido ( $O_2^{2-}$ ) se acumulan en la interfase [aleación – carbonatos fundidos], justo en la superficie de la capa de productos de corrosión, y es en esa zona donde comienza el ataque a la aleación.



Como ya se explicó, el ion peróxido procede de la incorporación de oxígeno al fundido de carbonatos mediante la *Reacción 96*.



Y son los iones peróxido los que generan iones óxido en el medio a través de su reacción con la aleación (*Reacción 97*). En esta reacción, M se corresponde con un elemento del acero que se ha oxidado liberando dos electrones al medio y reacciona con el ion peróxido que tras la reacción libera un ion óxido.



Además de en la parte más externa de la capa, los resultados de los *Espectros 3 y 5* muestran que la concentración de oxígeno también aumenta en la zona intermedia de los productos de corrosión y en la zona situada justo en la interfase [sustrato sin afectar – capa de productos de corrosión]. Esto pone de manifiesto que los productos de corrosión formados no tienen un carácter altamente protector ya que permiten la libre difusión de oxígeno hacia el interior.

Observando los análisis realizados en los productos de corrosión (*Espectros 1 – 5*) en la *Figura 124*, vemos que el Fe se acumula preferentemente en la parte más externa de la capa de productos de corrosión. Esto indica que el hierro difunde rápidamente desde la aleación hacia fuera y reacciona con el oxígeno dando lugar a óxidos. Esta idea se ve reforzada por el empobrecimiento en hierro que se observa en la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] (*Espectro 5*).

Si observamos los resultados correspondientes al cromo en los distintos espectros, vemos que su concentración a lo largo de la capa de productos de corrosión es menor que la correspondiente al sustrato (tomamos como referencia del sustrato sin afectar el *Espectro 8*), excepto en la zona situada justo a continuación del sustrato sin oxidar. En ese punto (*Espectro 5*) se observa un enriquecimiento de cromo que indica que los productos de corrosión en esa zona son mayoritariamente especies ricas en cromo. A partir de esta zona, la capa de productos de corrosión se va empobreciendo en cromo, señal de que este elemento difunde hacia el exterior. En el *Espectro 1* no se detecta cromo, por lo que se puede afirmar que el cromo se va liberando al medio fundido. Esta liberación, como se ha visto en la literatura [131, 228] se produce mediante la formación de cromatos solubles siguiendo la *Reacción 98*. Según este mecanismo, inicialmente el cromo forma cromia que rápidamente reacciona con los iones óxido ( $O^{2-}$ ) y da lugar al cromato soluble ( $CrO_4^{2-}$ ). Todos los autores que han estudiado los mecanismos de corrosión en carbonatos

fundidos están de acuerdo en que esta reacción es prácticamente instantánea ya que prácticamente en ningún caso han podido observar la presencia de cromia en la parte más externa de los productos de corrosión [131, 146].



Otra opción es que la formación de los cromatos se produzca por el ataque directo del ion peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ) al cromo que alcanza la superficie en contacto con los carbonatos fundidos. En este caso la reacción principal sería la *Reacción 99*. Esto explicaría que generalmente no se detecte la presencia de cromia en la parte externa de los productos de corrosión.



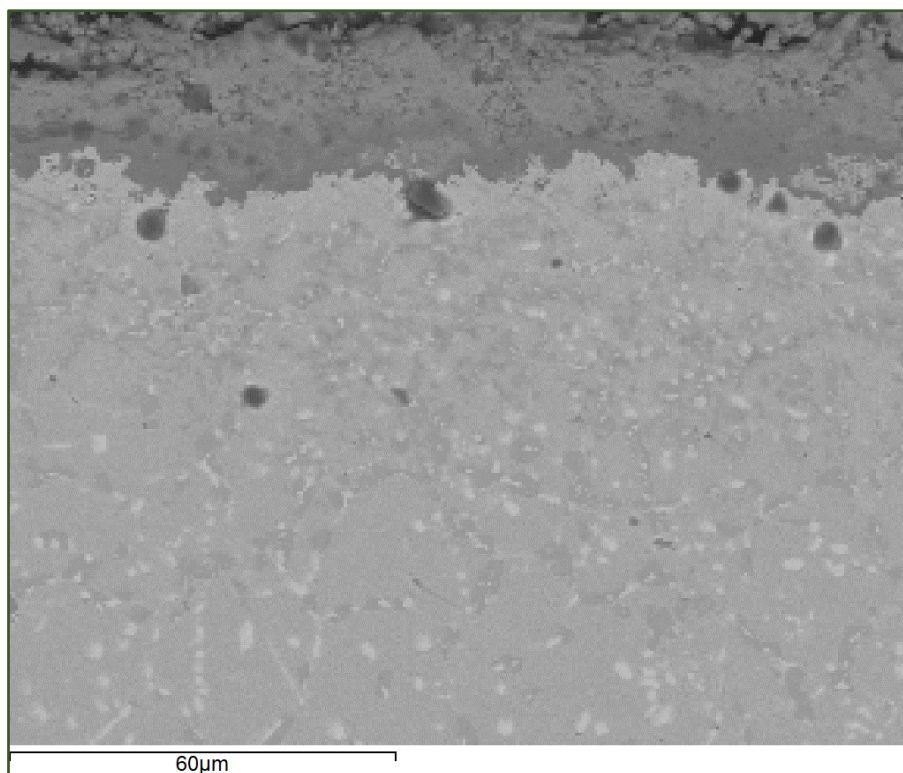
Cabe destacar los resultados del *Espectro 7*, donde el análisis se ha realizado en el sustrato. En este punto se observa un enriquecimiento muy alto en cromo, más del 42% en peso en comparación con el 23% del Inconel 625 base. Esto confirma la marcada difusión del cromo desde el sustrato hacia la interfase con el fundido. Como hemos visto, una vez llega allí, se incorpora al fundido, lo que intensifica la difusión ya que no se alcanza nunca un equilibrio.

La evolución del níquel a lo largo de la capa de productos de corrosión no parece indicar qué este difunda. Se observan zonas en las que hay un enriquecimiento de níquel (*Espectros 2 y 4*), frente a otras donde la concentración disminuye (*Espectros 1, 3 y 5*). Esta disminución se supone que es relativa debido al enriquecimiento de cromo (*Espectros 5 y 3*) y de hierro (*Espectro 1*). El mecanismo propuesto indicaría que la difusión del hierro y el cromo hacia el exterior hace que la aleación se quede una estructura más o menos hueca, en la que el níquel reacciona con los iones de oxígeno que difunden hacia el interior. El resultado es una capa de productos de corrosión porosa y frágil.

En los análisis de la *Figura 124*, la concentración de molibdeno es muy baja a lo largo de la capa de óxidos (*Espectros 1 al 5*), considerablemente menor que en el sustrato sin afectar. Esto parece indicar un comportamiento similar al del cromo, que difunde hacia el exterior de la aleación y una vez alcanza la interfase con la sal fundida reacciona para dar lugar a óxidos que rápidamente dan lugar a aniones solubles ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) en el ETCA. La reacción seguida se muestra en la *Reacción 100* [346].



Si observamos con atención la zona del sustrato sin corroer en la *Figura 125*, se pueden intuir los límites de grano. Estos, están delimitados por unas líneas de color más claro que indica concentración de elementos más pesado. El contenido en níquel, niobio y molibdeno de la aleación IN625 hace que los carburos que precipitan en los límites de grano sean preferentemente los derivados de estos elementos, MC y  $M_6C$  ( $M = Ni, Nb$  o  $Mo$ ) [260].



*Figura 125. Detalle de la zona del sustrato del 5%Fe-23%Cr-58%Ni (Inconel 625) por SEM – retrodispersados (x1000) tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 800 °C.*

Prestando atención al comportamiento de los microaleantes, cobalto, niobio y aluminio, observamos que en el caso del cobalto y del aluminio, la concentración en la capa de productos de corrosión (*Espectros 1 – 5*) es mayor que en el sustrato (*Espectros 6 – 8*). Esto indica que se produce una cierta difusión de los mismos, pero éstos, en lugar de seguir difundiendo hacia la superficie forman parte de los productos de corrosión a lo largo de la capa. La alta concentración de aluminio justo en la parte más externa de la capa corroída (*Espectro 1*) puede ser debido a las impurezas de aluminio presentes en los carbonatos. El cobalto y el aluminio están presentes en concentraciones muy bajas encontrándose por debajo del límite de detección fiable de la técnica SEM - EDX, por lo que las conclusiones obtenidas de su análisis en este punto deben ser tomadas con cautela.

En el caso del niobio, observamos que se produce una difusión del mismo desde el sustrato a la interfase con los productos de corrosión. A lo largo de los productos de corrosión, este elemento muestra un comportamiento similar al del cromo, su concentración es menor que en el sustrato y no se detecta su presencia en la parte más externa (*Espectro 1*). La alta concentración de niobio en la parte superior del sustrato y su progresiva disminución a lo largo de la capa de corrosión parece indicar que la formación de óxidos ricos en cromo justo en la interfase con el sustrato (*Espectro 5*) ejerce como barrera, minimizando la difusión del niobio hacia el exterior del sustrato.

#### 6.2.1.1.3. Análisis microestructural de la aleación 3%Fe -24%Cr-45%Ni (Inconel 617) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C

En la *Figura 126* se muestra una micrografía de la sección transversal de la aleación 3%Fe-24%Cr-45%Ni (Inconel 617). En ella vemos que la corrosión ha penetrado hasta un espesor de 119  $\mu\text{m}$ , lo que significa 50  $\mu\text{m}$  menor a la observada en el Inconel 625. Se aprecian cinco zonas diferenciadas. La más externa es la de mayor espesor con aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ . Tiene un aspecto irregular y fragmentado, y se observan grietas grandes y profundas a lo largo de toda la capa, que permiten la difusión de especies, por lo que esta zona presenta muy poca protección frente al ataque del ETCA.

A continuación, se puede ver una zona muy fina de unas pocas micras (2 – 3  $\mu\text{m}$ ) de tonalidad más oscura, seguida por otra zona de espesor similar pero más clara. La apariencia de estas dos áreas es más compacta que la anterior, lo que, a priori, indica una mayor resistencia a la difusión.

Por último, se aprecian unas líneas que parten de la capa de corrosión y que se adentran en el sustrato, lo que indica claramente que la corrosión avanza por los límites de grano. Esta zona de corrosión interna penetra aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  en el sustrato y se observa claramente que lo hace a través de los límites de grano. La última zona se corresponde con el sustrato sin afectar.

La *Figura 126* muestra también los resultados de una serie de análisis puntuales mediante EDX a lo largo de la capa degradada de la aleación 3%Fe-24%Cr-45%Ni (Inconel 617) (*Espectros 1 – 6*). Igual que ocurría con el IN625, el hierro en el IN617 también difunde hacia el exterior y se encuentra acumulado en la parte más externa de la capa de productos de corrosión (*Espectros 1- 3*).

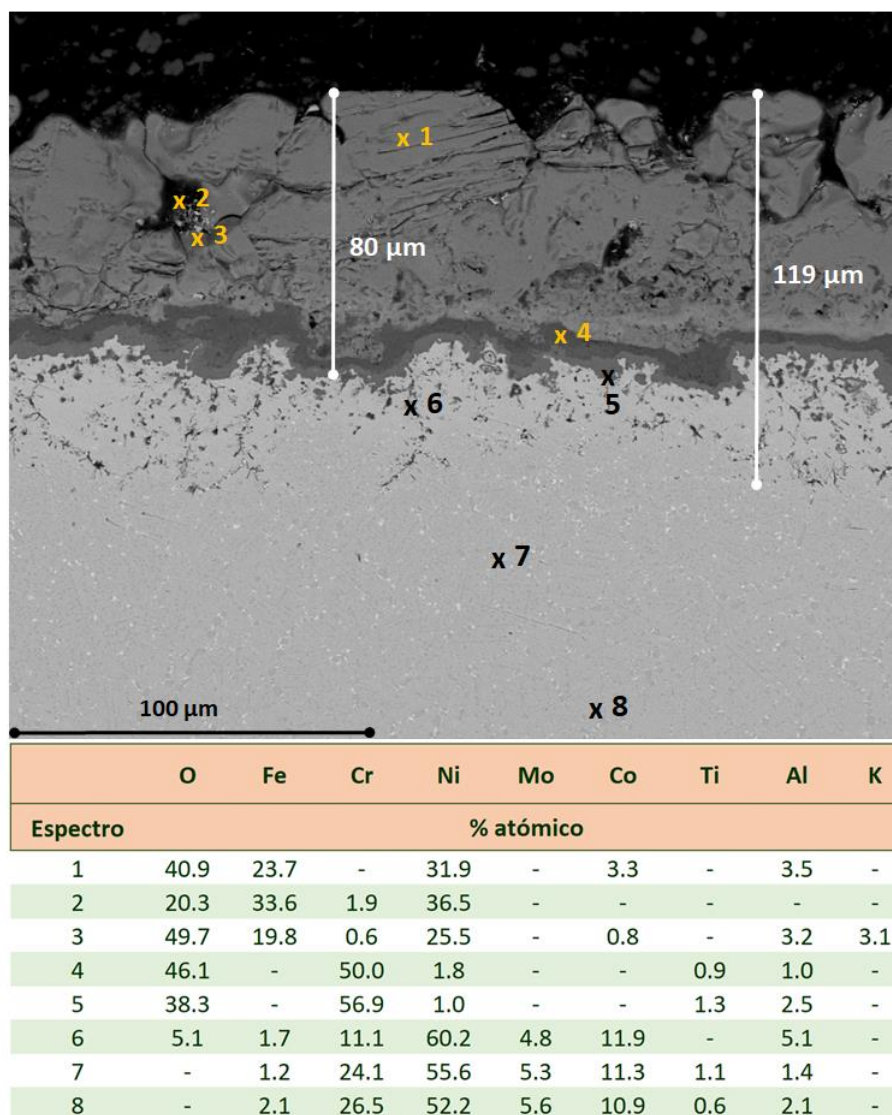


Figura 126. Micrografía de la sección transversal del 3%Fe-24%Cr-45%Ni (Inconel 617) por SEM (x500) y análisis puntuales EDX tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 800 °C.

El cromo en este caso tiene también un comportamiento similar al que presentaba en la anterior aleación base níquel (5%Fe-23%Cr-58%Ni), y se acumula en la interfase [capa de productos de corrosión – sustrato] (*Espectros 4 y 5*) para luego disminuir su concentración en el resto de la capa (*Espectros 1 – 3*). Esto último indica que el cromo ha difundido hasta la interfase [productos de corrosión – ETCA] donde ha reaccionado con los iones óxido ( $O^{2-}$ ) y/o peróxido ( $O_2^{2-}$ ) y se incorpora al fundido.

El níquel, por el contrario, disminuye su concentración en la parte más externa de la aleación debido al enriquecimiento en hierro (*Espectros 1 y 2*). En la zona donde se produce la acumulación de cromo, el níquel prácticamente desaparece igual que ocurre con el hierro (*Espectros 4 y 5*).

El cobalto, que se encuentra en un 12% en peso en la aleación Inconel 617, prácticamente no se detecta en la capa de productos de corrosión (*Espectros 2 al 5*), excepto en un pequeño porcentaje en la parte más externa (*Espectro 1*). Biedenkopf et al. encuentran en sus investigaciones que el cobalto difunde y a tiempos cortos se suele encontrar disuelto en la red cristalina de  $\text{LiFeO}_2$ . Según sus resultados, a tiempos más largos forma una capa protectora de  $\text{LiCoO}_2$  en la parte más externa de la capa de productos de corrosión [154]. Los resultados obtenidos en esta investigación concuerdan con las conclusiones de estos investigadores, ya que sí se observa un cierto enriquecimiento en el análisis del *Espectro 1*. Sin embargo, como se verá posteriormente, no se ha identificado ninguna especie derivada del cobalto en el análisis por difracción de rayos X.

No se detecta la presencia del molibdeno en ninguno de los análisis de la capa de productos de corrosión (*Espectros 1 al 5*). Este comportamiento coincide con el observado en el Inconel 625 y como ya se explicó, parece tener su fundamento en la formación de especies solubles que se incorporan al ETCA [346]. El aluminio, por el contrario, difunde desde el seno del sustrato, pero permanece formando parte de la zona enriquecida en hierro.

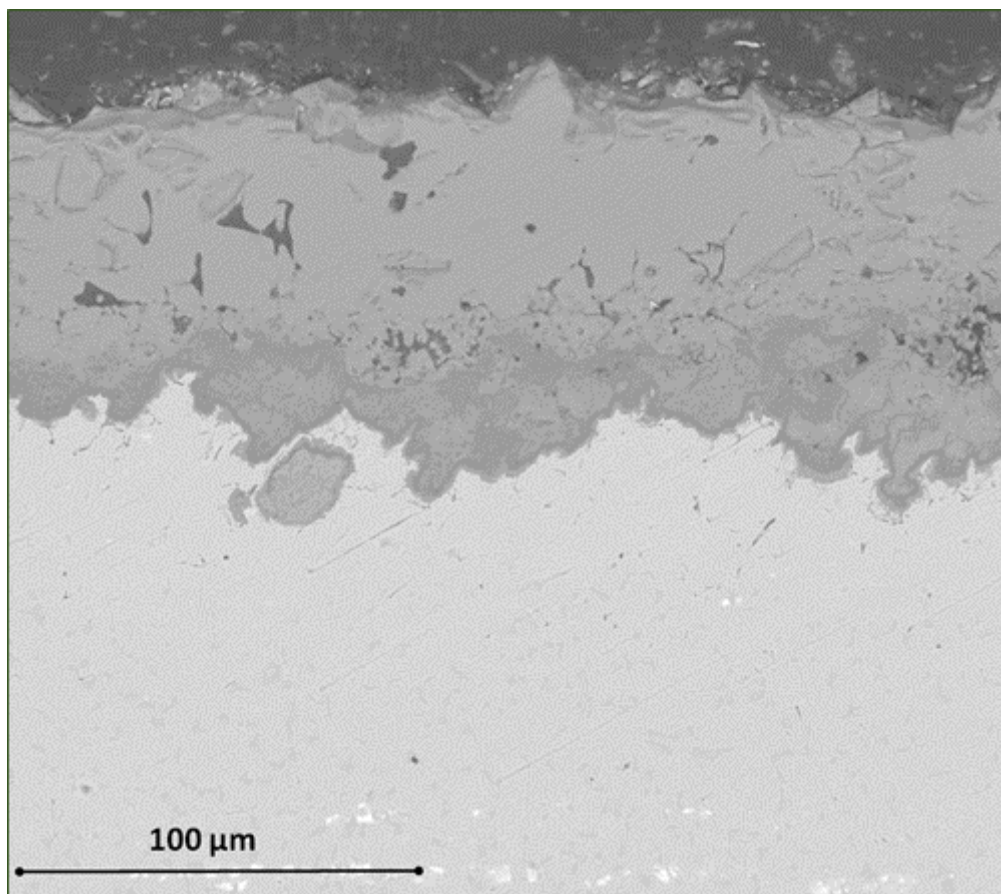
Se ha detectado una cierta concentración de potasio en el interior de la capa afectada. Justo en este punto (*Espectro 3*) se observa un hueco, por lo que se considera posible que la capa de productos de corrosión haya crecido alrededor de un depósito de carbonatos. Dado que no se ha observado la presencia de este elemento en ninguno de los otros espectros ni tampoco en el Inconel 625 estudiado anteriormente, se descarta la difusión de este elemento desde el fundido hacia el interior de la aleación.

#### 6.2.1.1.4. Análisis microestructural de la aleación 37%Fe -25%Cr-30%Ni (Sanicro 28) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C

La capa de productos de corrosión del acero Fe-Cr-Ni, Sanicro 28 (37%Fe - 25%Cr - 30%Ni), que se muestra en la *Figura 127*, tiene un aspecto mucho más compacto que las de las aleaciones base níquel. La capa de productos de corrosión tiene un espesor de 98  $\mu\text{m}$ , menor que el observado en las aleaciones base níquel anteriores. A priori se observan dos zonas en la capa afectada. La más exterior, es aparentemente compacta, pero presenta un perfil irregular que da idea de delaminaciones. Ocupa la mayor parte de la zona afectada, con aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ . Se observan incrustaciones de color más oscuro en su parte más interna, lo que da idea de agregados de menor peso molecular que el resto de la capa. Justo a continuación de esta zona de



incrustaciones, se diferencia otra parte de la capa donde se observan franjas más o menos finas y oscuras que dejan encerradas partes de tonalidad más clara. A continuación, se identifica el sustrato.



*Figura 127. Micrografía de la sección transversal del 37%Fe-25%Cr-30%Ni (Sanicro 28) por SEM (x250) tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 800 °C.*

Si observamos la interfase entre el sustrato y la capa afectada, vemos que el perfil de avance de la corrosión es irregular y da idea de que la corrosión se va produciendo preferentemente por los límites de grano. Esto se ve reforzado por la presencia de “islotes” en el sustrato, situados en zonas cercanas a la capa de corrosión. El borde de esta zona corroída es de un color oscuro y encierra una zona más clara. El aspecto es similar a la zona de la capa de productos de corrosión con franjas finas oscuras y partes más claras. La conclusión que se extrae del aspecto de la capa de productos de corrosión es que, efectivamente esta se produce a través de los límites de grano aunque en este caso no se aprecia de manera tan clara como en la aleación Inconel 617 (*Figura 126*).

La *Figura 128 (b)* muestra un análisis lineal mediante EDX a lo largo de la capa degradada de la aleación 37%Fe-25%Cr-30%Ni (Sanicro 28). En la *Figura 128 (a)* se puede ver la micrografía de la

sección transversal del acero, donde está indicada la línea de análisis, así como el espesor de la capa de productos de corrosión.

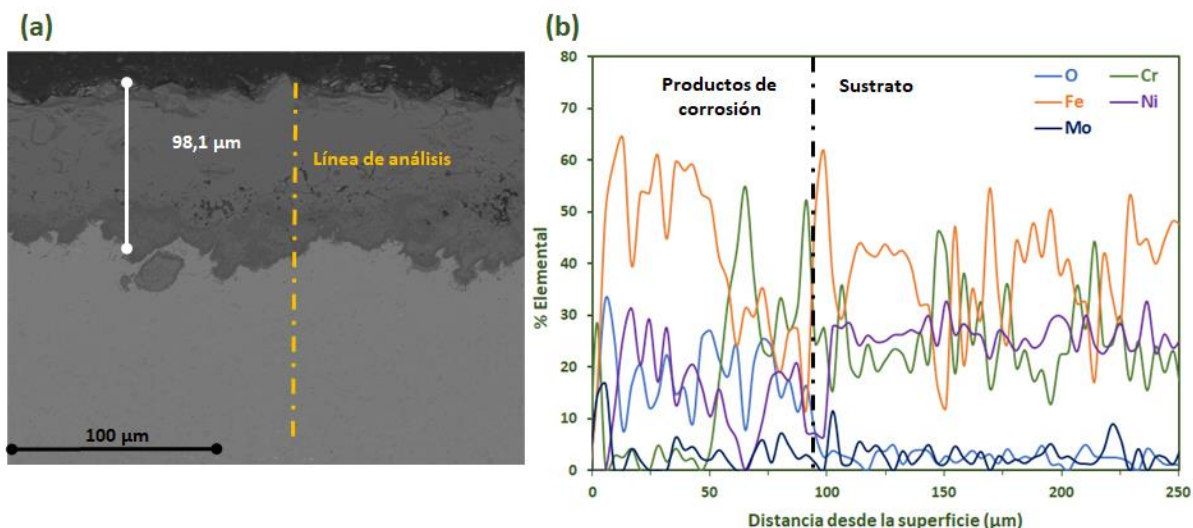


Figura 128. (a) Micrografía de la sección transversal del 37%Fe-25%Cr-30%Ni (Sanicro 28) por SEM (x250). (b) Análisis lineal de los elementos mayoritarios del 37%Fe-25%Cr-30%Ni (Sanicro 28) por EDX tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 800 °C.

Como se puede ver, la zona corroída más externa tiene como elemento mayoritario el hierro, acompañado principalmente de níquel y prácticamente sin presencia de cromo. Sí se observa un pequeño pico de este elemento justo en la parte más externa. Los dos picos de cromo que se detectan en la parte más interna de la capa corroída coinciden con las franjas oscuras.

El SAN28 tiene únicamente molibdeno como microaleante, aparte del P, S, C, Si y Mn presentes en todas las aleaciones estudiadas. El molibdeno se añade a las aleaciones para reducir la corrosión frente a la picadura. Su mecanismo de protección se basa en que es carburígeno y precipita en los límites de grano [113] y que, en principio, forma espinelas protectoras que limitan la difusión del cromo desde el sustrato [123]. Sin embargo, Kruizenga et al. encontraron que el molibdeno es altamente soluble en nitratos fundidos [346]. No se han encontrado referencias respecto a su comportamiento en carbonatos, pero los resultados obtenidos en la *Figura 128 (b)* no indican la formación de espinelas, y como se verá posteriormente, éstas no han sido identificadas mediante DRX. El perfil de Mo muestra un pico justo antes del inicio de la capa de productos de corrosión, mantiene una concentración muy baja a lo largo de la capa y vuelve a aumentar justo en la parte más externa de la misma. Esto indica que este elemento difunde hacia el exterior, pero no



se puede afirmar si forma óxidos protectores o da lugar a molibdatos solubles, tipo  $\text{MoO}_4^{2-}$ , como afirman los resultados obtenidos por Kruizenga et al.

#### 6.2.1.1.5. Análisis microestructural de la aleación 51%Fe-24%Cr-20%Ni (HR3C) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C

La *Figura 129 (a)* muestra la micrografía de la sección transversal del acero austenítico HR3C (51%Fe -24%Cr-20%Ni). En ella se indica que el espesor de la capa de corrosión es de alrededor de 34  $\mu\text{m}$ , sin embargo, a lo largo de toda la superficie se observan zonas puntuales donde la corrosión ha penetrado hasta profundidades de más de 70  $\mu\text{m}$ .

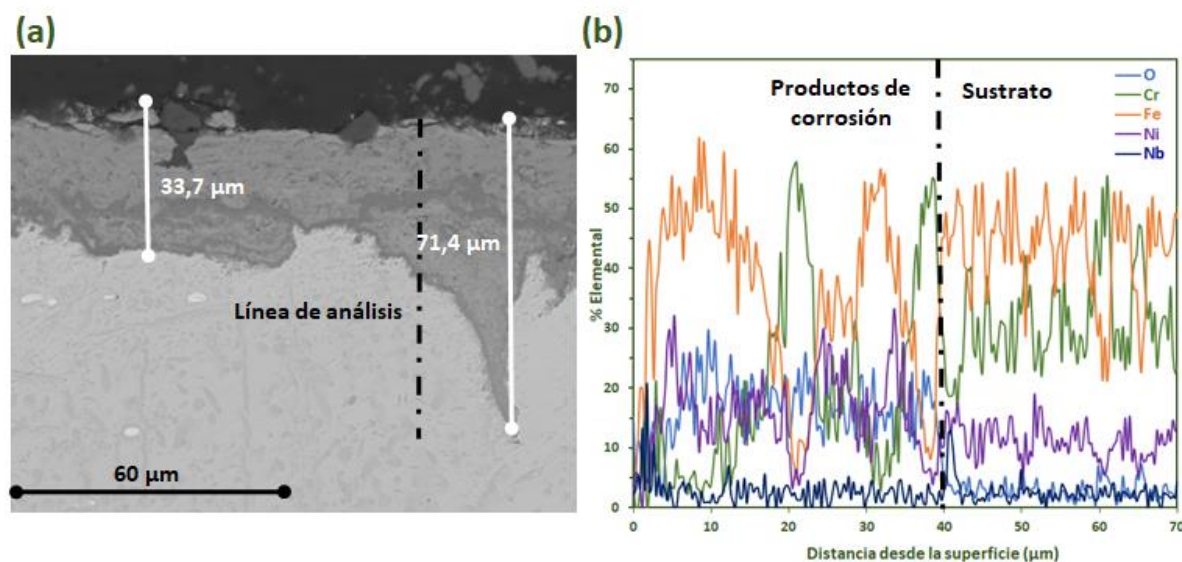


Figura 129. (a) Micrografía de la sección transversal del 51%Fe -24%Cr-20%Ni (HR3C) por SEM. (x1000). (b) Análisis lineal de los elementos mayoritarios 51%Fe-20%Ni-24%Cr (HR3C) por EDX tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 800 °C.

En este caso no se observan zonas tan diferenciadas a lo largo de los productos de corrosión. La capa afectada tiene un aspecto bastante homogéneo, excepto en la parte más cercana al sustrato sin afectar donde se aprecian franjas finas (3 o 4  $\mu\text{m}$ ) de color más oscuro igual que ocurría con el SAN28. Los dos aspectos más llamativos son las incrustaciones de tonalidad oscura que se observan en la parte más externa de la capa de productos de corrosión y los aglomerados de color blanco presentes en el sustrato en zonas cercanas al inicio de la capa corroída. Se realizaron análisis puntuales sobre estos dos puntos y los resultados indicaron una alta concentración de aluminio en el caso de las incrustaciones oscuras. El aluminio no es un microaleante del HR3C, sin embargo, como se indicó en el procedimiento experimental (ver *sección 5.1.1 Preparación de la mezcla ternaria de*

*carbonatos y las mezclas aditivadas*), sí aparece como impureza del  $K_2CO_3$ . Diversos autores han indicado que el aluminio es muy reactivo en carbonatos fundidos, especialmente en aquellos con presencia de  $Li_2CO_3$ . El aluminio reacciona rápidamente con el litio dando lugar a  $LiAlO_2$  [130, 158, 170]. Esto explica la presencia de estas incrustaciones a pesar de que la concentración en el ETCA sea inferior a las 20 ppm, sin embargo, no explica que no se haya observado este compuesto en la superficie de las otras aleaciones estudiadas.

El análisis puntual de los aglomerados blancos mostró que su componente mayoritario es el niobio. Esta acumulación de niobio en la interfase es indicativa de una difusión preferente de este compuesto desde el seno del sustrato.

En la *Figura 129 (b)* se puede ver el análisis lineal realizado mediante EDX de la sección transversal del acero HR3C (51%Fe -24%Cr-20%Ni). El perfil de concentraciones semicuantitativo del hierro se mantiene aproximadamente estable a lo largo de toda la capa de corrosión, excepto en la zona situada aproximadamente a 20  $\mu m$  de la superficie y en la zona de la interfase [sustrato sin afectar – productos de corrosión] donde se observa que el hierro disminuye. En estas zonas, que coinciden con las franjas más oscuras de la *Figura 129 (a)*, se observa que el elemento mayoritario es el cromo asociado al oxígeno. En el resto de la capa de productos de corrosión, la concentración de cromo se mantiene en concentraciones mínimas y sólo se observa un pequeño repunte justo en la superficie del sustrato en contacto con el ETCA.

El perfil observado del níquel no parece indicar la difusión de este elemento, que se mantiene en valores similares de concentración excepto en las zonas enriquecidas en cromo, donde su concentración, de manera paralela a la del hierro disminuye.

Además de los agregados de niobio detectados, cuándo observamos el perfil de concentración de este elemento a lo largo del sustrato y de la capa afectada, se confirma que este difunde desde el seno del sustrato y se acumula justo en la interfase [sustrato - productos de corrosión] y en la parte más externa de la capa afectada.

A continuación, en la *Figura 130*, se muestran las micrografías superficiales de los cuatro materiales ensayados durante 500 horas a 800 °C. En todos ellos se han realizado análisis en distintos puntos de la superficie, cuyos resultados están indicados debajo de cada micrografía.

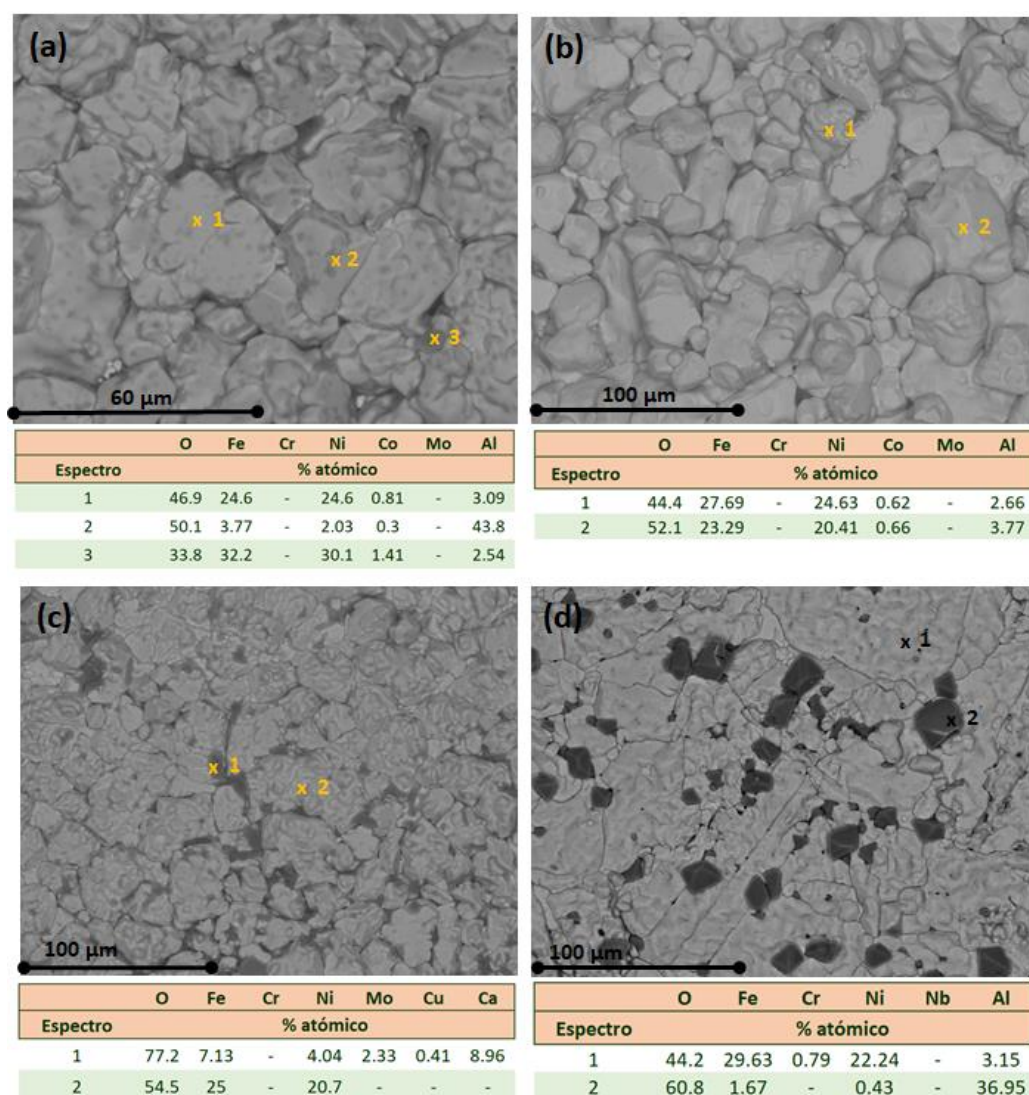


Figura 130. Micrografías superficiales y análisis elementales puntuales por SEM-EDX de las aleaciones (a) 5%Fe-23%Cr-58%Ni (Inconel 625) (x1000); (b) 3%Fe-24%Cr-45%Ni (Inconel 617) (x500); (c) 37%Fe-25%Cr-30%Ni (Sanicro 28) (x500) y (d) 51%Fe-24%Cr-20%Ni (HR3C) (x500) tras 500 h en contacto con el ETCA a 800 °C

Todas las micrografías de la [Figura 130](#) se obtuvieron mediante el detector de electrones retrodispersados. Esto significa que las zonas más claras tienen en su composición una mayor proporción de elementos pesados que las oscuras.

El aspecto superficial de las cuatro aleaciones es muy similar, con estructuras de aspecto globular de distintos tamaños. La superficie de los aceros HR3C ([Figura 130 \(d\)](#)) y Sanicro 28 ([Figura 130 \(c\)](#)) es más homogénea que en el caso de las aleaciones base níquel, Inconel 625 ([Figura 130 \(a\)](#)) e Inconel 617 ([Figura 130 \(b\)](#)). En estas últimas, el tamaño de las estructuras globulares es mayor y se aprecia una mayor separación entre unas y otras.

El análisis previo de la sección transversal de los cuatro materiales mostró que los productos de corrosión tienen una estructura multicapa. Tanto en los aceros austeníticos como en las aleaciones base níquel se observó que la capa más externa estaba formada principalmente por una mezcla de óxidos de hierro y níquel. Los resultados de los análisis puntuales mostrados en la *Figura 130* corroboran completamente esto último, ya que para todas las aleaciones, se puede ver que el hierro, el níquel y el oxígeno son los elementos mayoritarios.

Los análisis superficiales permiten también identificar otros elementos presentes en la superficie que, debido al poco espesor, no es posible ver de manera clara en los análisis lineales de la sección transversal.

En el caso del acero HR3C (*Figura 130 (d)*) y Sanicro 28 (*Figura 130 (c)*), principalmente, se observan formaciones cristalinas de color oscuro que indican que están compuestas por elementos más ligeros que los productos de corrosión mayoritarios.

En el austenítico HR3C, estas partículas parece que están sobre la superficie corroída del acero, pero sin estar integradas en los productos de corrosión. El análisis de estas partículas (*Espectro 2* de la *Figura 130 (d)*) muestra que están formadas principalmente por oxígeno y aluminio. Esto podría llevar a pensar que se trata de partículas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, en la bibliografía relativa a carbonatos se ha encontrado que en medios con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , la alúmina es altamente reactiva y rápidamente reacciona con el litio presente en el medio dando lugar a óxidos de aluminio y litio según la *Reacción 101* [130, 158, 170].



Es importante recordar de nuevo que la técnica de análisis SEM – EDX no permite identificar el litio, por tanto, aunque otros autores afirman la formación del  $\text{LiAlO}_2$ , en este caso no podemos afirmar que se trate de este compuesto.

Las formaciones de color oscuro en la superficie del Sanicro 28 (*Figura 130 (c)*) tienen un aspecto diferente que las del caso anterior y parecen estar integradas en los productos de corrosión mayoritarios. Su análisis (*Espectro 2* de la *Figura 130 (d)*) muestra que se trata de una mezcla de óxidos de distintos elementos tanto de elementos del acero (hierro, níquel y molibdeno) como de impurezas del ETCA (calcio). Las impurezas de calcio normalmente se encuentran en forma de carbonato de calcio que se descompone y se deposita sobre la superficie de los aceros en forma de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) [145]. Una vez en contacto con los productos de corrosión, el  $\text{CaO}$  puede

reaccionar con la hematita para dar lugar a unos óxidos mixtos de hierro – calcio con estructura de espinela, siguiendo la *Reacción 102* [169]:



La reacción entre el calcio y el hierro del acero Sanicro 28 es coherente con el aspecto de las formaciones que parecen estar integradas completamente en la capa de productos de corrosión. Al contrario que ocurría con el HR3C, en este caso no se detecta aluminio en la superficie del acero.

Aunque sobre la superficie de los inconeles no se observa de manera tan clara otras formaciones distintas de los productos de corrosión mayoritarios, el análisis del *Espectro 2* del Inconel 625 (*Figura 130 (d)*) muestra que también existen partículas formadas principalmente por oxígeno y aluminio. En el resto de análisis (*Espectros 1 y 3*) aparece también aluminio. Debido a la apariencia de la superficie en esa zona y a que el Inconel 625 tiene aluminio en su composición (0,4% en peso), se supone que el aluminio en este caso procede de la aleación. Dado que las concentraciones de aluminio de los *Espectros 1 y 3* se encuentran entre el 2% y 3% atómico, superior a la del sustrato base, esta hipótesis implica a su vez que el aluminio difunde desde el seno del sustrato hacia la superficie y permanece formando parte de los productos de corrosión.

En el Inconel 617 (*Figura 130 (b)*) se observan unos resultados similares a los del Inconel 625. No se han detectado partículas ni otras formaciones cristalinas sobre la superficie de los productos de corrosión, pero el análisis de éstos en distintos puntos (*Espectros 1 -2*) da como resultado aluminio en concentraciones también del 2% - 3% atómico. Este acero también tiene este elemento en su composición (1% en peso), por lo que la hipótesis establecida sería igualmente aplicable.

Los dos inconeles tienen cobalto en su composición, 12% en peso el Inconel 617 y 1% en peso el Inconel 625. El comportamiento de este elemento difiere en parte del observado para el aluminio. Las concentraciones de cobalto analizadas se encuentran por debajo de la de los sustratos base (*Figura 130 (a) Espectros 1 y 3, y Figura 130 (b) Espectros 1 y 2*). Cuando vemos de manera conjunta estos resultados superficiales con los obtenidos en los análisis de las secciones transversales de estas mismas aleaciones (ver *Figura 124 y Figura 126*), la conclusión es que en las dos aleaciones base níquel, el cobalto difunde inicialmente a lo largo de la capa de productos de corrosión y probablemente da lugar a compuestos solubles en el ETCA, por eso su concentración en la superficie es tan baja. Sin embargo, una vez que se forma la capa de óxidos de cromo en la interfase sustrato – productos de corrosión, ésta minimiza la difusión del cobalto y la concentración en el sustrato se mantiene.

En ninguno de los cuatro materiales se ha detectado la presencia de cromo en la superficie, lo que corrobora que una vez que este elemento está en contacto con el ETCA forma de manera inmediata cromatos solubles.

#### 6.2.1.1.6. Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de los aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 800 °C

Una vez que se ha analizado la morfología y la microestructura de los productos de corrosión de las cuatro aleaciones, así como los perfiles de concentración de los distintos elementos, se presentan los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X. Con esta técnica se pretende determinar los compuestos cristalinos que conforman la capa de productos de corrosión con el objetivo de aportar más información que permita explicar el comportamiento de cada uno de los materiales. Los resultados obtenidos para los cuatro materiales estudiados se recogen de manera conjunta en la *Figura 131*.

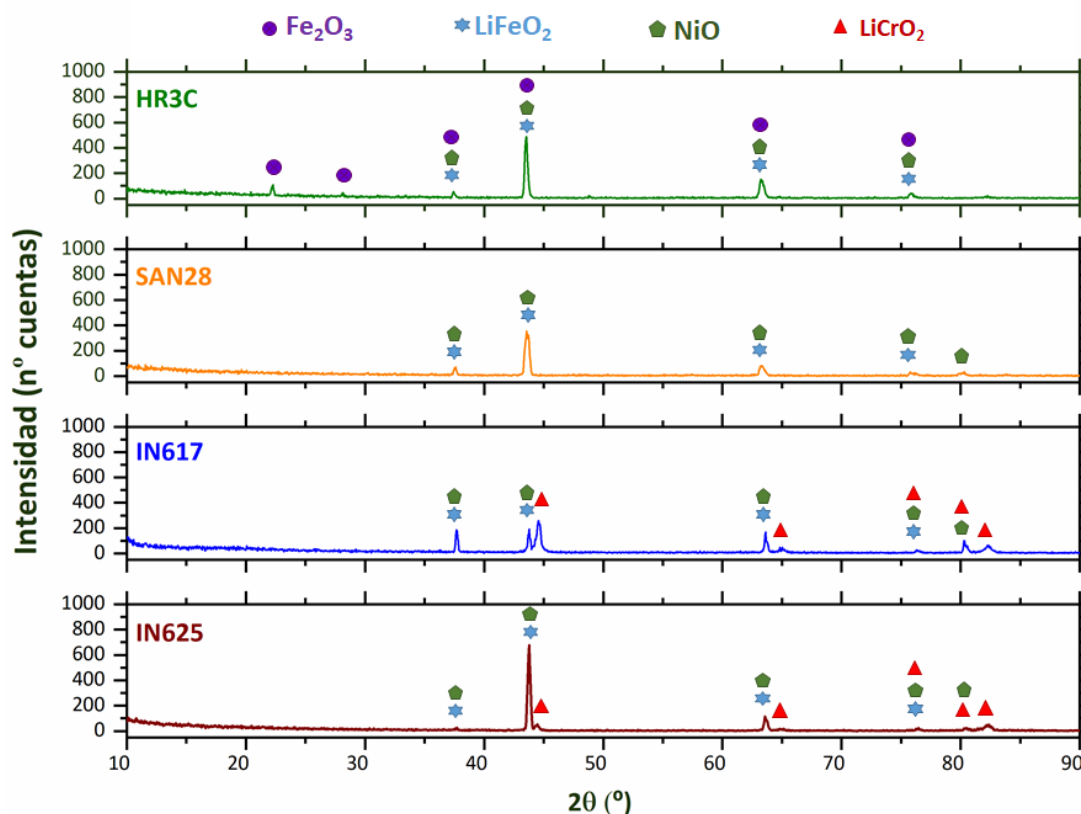


Figura 131. Resultados de la difracción de rayos X de incidencia normal de las aleaciones 51%Fe–20%Ni–24%Cr (HR3C), 37%Fe–30%Ni–25%Cr (Sanicro 28), 3%Fe–45%Ni–24%Cr (Inconel 617) y 5%Fe–58%Ni–23%Cr (Inconel 625) tras 500 h en contacto con el ETCA a 800 °C.



En ella podemos ver que, en todos los casos, el hierro en la capa de productos de corrosión se encuentra en forma, principalmente, de óxido de hierro – litio ( $\text{LiFeO}_2$ ). Según Biedenkopf et al. [147], este compuesto es prácticamente insoluble en los carbonatos fundidos, con una solubilidad de 78 ppm a 650 °C e independiente de la presión parcial de  $\text{CO}_2$ . Por tanto, los óxidos de hierro formados permanecen en la capa de productos de corrosión y sólo se incorporan al ETCA debido a las delaminaciones que se puedan producir.

En los cuatro materiales se produce la formación del óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ). Janz et al. estudiaron la corrosión del níquel puro en el ETCA a 710 °C. En ese sistema, el único compuesto que observaron fue el  $\text{NiO}$  [155]. Los autores concluyen que este óxido da lugar a una estructura de productos de corrosión muy frágil que se delamina con facilidad. Otros autores han investigado el mecanismo de corrosión de aleaciones con altos contenidos en níquel en carbonatos y principalmente han encontrado óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) [148, 157], pero también se ha encontrado este elemento formando parte de espinelas  $\text{NiCrFeO}_4$  o  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  [158].

Los resultados de Janz et al. que indican la alta fragilidad de las redes cristalinas del  $\text{NiO}$  son coherentes con lo observado en esta investigación, en los que como se ha visto, las aleaciones base níquel muestran un comportamiento catastrófico tras cortos periodos de exposición al ETCA. Observando la *Figura 128* (SAN28) y la *Figura 129* (HR3C) en conjunto con los resultados de DRX de la *Figura 131*, podemos afirmar que en los aceros austeníticos, que tienen un alto porcentaje de hierro, el  $\text{NiO}$  se encuentra localizado junto con el  $\text{LiFeO}_2$  dando lugar a una red cristalina cúbica. Debido al mayor contenido en hierro que en níquel y a que el primero es más reactivo, el porcentaje de  $\text{LiFeO}_2$  es mayor en toda la capa afectada. A esto hay que sumarle que el hierro difunde rápidamente, mientras que el níquel, prácticamente, no lo hace por lo que en la parte más externa encontramos una zona de unas pocas micras en la que los productos de corrosión están formados únicamente por  $\text{LiFeO}_2$  con Mo disuelto en el caso del SAN28 y Nb en el caso del HR3C (ver *Figura 128* y la *Figura 129*).

La bibliografía existente indica que el  $\text{LiFeO}_2$  se puede formar a partir de dos rutas que se muestran en las siguientes *Reacción 103*, *Reacción 104* y *Reacción 105*. En la primera de ellas, el hierro metálico de la aleación es atacado directamente por los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  (posiblemente en forma de  $\text{Li}_2\text{O}$  procedente de la descomposición del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) [144, 146, 147].



En la segunda, se produce primero la formación de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), por el ataque del hierro por los iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) y en una segunda etapa ésta reacciona con el  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ )



Tras 500 horas de exposición, en las aleaciones 37%Fe-30%Ni-25%Cr (Sanicro 28), 3%Fe-45%Ni-24%Cr (Inconel 617) y 5%Fe-58%Ni-23%Cr (Inconel 625) toda la hematita se ha convertido en  $\text{LiFeO}_2$  mientras que en el 51%Fe-20%Ni-24%Cr (HR3C) los resultados de DRX muestran que aún queda una parte de hematita en la capa de productos de corrosión.

La principal diferencia que encontramos en los resultados de las aleaciones base níquel (IN617 e IN625) y los aceros austeníticos (HR3C y SAN28) es que en los primeros se observan óxidos de cromo - litio cristalinos ( $\text{LiCrO}_2$ ). En el caso de los aceros austeníticos, a pesar de que el porcentaje de cromo es el mismo en todos los materiales, no se detecta ningún compuesto cristalino derivado del cromo. Según la bibliografía, las aleaciones que tienen un porcentaje de cromo superior al 25% pierden una gran cantidad de este elemento en forma de cromatos ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) [144, 147]. El cromo, reacciona en primer lugar dando lugar a la cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y está reacciona posteriormente con iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) dando lugar a cromatos solubles (*Reacción 106*) o bien es atacada por el  $\text{Li}_2\text{O}$  y forma óxidos de litio – cromo ( $\text{LiCrO}_2$ ) (*Reacción 107*).



El cromo que se encuentra más cerca de la interfase con el fundido es más probable que termine desapareciendo de la aleación en forma de cromatos y a medida que esto ocurre, el cromo difunde más rápido desde el interior de la aleación.

Para que se forme la cromia y el  $\text{LiCrO}_2$  es necesario que los iones procedentes de la sal,  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ , difundan hasta el interior. En el caso de los aceros austeníticos, estos iones reaccionan preferentemente con el hierro que al dar lugar a la capa de  $\text{LiFeO}_2$  dificulta a su vez la difusión de los mismos al interior. En el caso del HR3C (51%Fe-20%Ni-24%Cr) y el SAN28 (37%Fe-30%Ni-25%Cr), la baja concentración de cromo en la parte más externa de la capa corroída indica que éste ha difundido hasta la interfase con el ETCA y se ha solubilizado en forma de cromatos. Sí se observan franjas cercanas a la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] enriquecidas en cromo



y donde se detecta también la presencia de oxígeno, sin embargo, probablemente su baja concentración se ve apantallada por el  $\text{LiFeO}_2$  y el  $\text{NiO}$  y no se llegan a observar sus picos en los difractogramas obtenidos por DRX.

Por el contrario, en las aleaciones base níquel, el bajo contenido en hierro y por tanto baja cantidad de  $\text{LiFeO}_2$  protector y el carácter frágil y hueco del  $\text{NiO}$  (una vez que el cromo y el hierro han difundido hacia el exterior) permiten fácilmente la difusión de  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  que da lugar a un mayor desarrollo del  $\text{LiCrO}_2$  que se ve reflejado en los resultados de DRX.

En cuanto a los aleantes presentes en las distintas aleaciones, los resultados de difracción no indican “a priori” la presencia de ninguno de ellos en los productos de corrosión cristalinos, por lo que no se puede afirmar que éstos tengan un efecto beneficioso ante la resistencia a la corrosión en el ETCA.

La principal conclusión obtenida de los resultados de las aleaciones 51%Fe–20%Ni–24%Cr (HR3C), 37%Fe–30%Ni–25%Cr (Sanicro 28), 3%Fe–45%Ni–24%Cr (Inconel 617) y 5%Fe–58%Ni–23%Cr (Inconel 625) tras 500 horas en contacto con el ETCA a 800 °C, es que, ante un mismo contenido en Cr, el hierro tiene un efecto beneficioso en la resistencia a la corrosión de los carbonatos fundidos ya que da lugar a productos de corrosión con carácter protector ( $\text{LiFeO}_2$ ). Por el contrario, las aleaciones base níquel con contenidos de hierro por debajo del 5% presentan muy mal comportamiento en este medio, ya que el principal producto de corrosión formado, el  $\text{NiO}$ , da lugar a estructuras frágiles y huecas sin carácter protector.

#### *6.2.1.2. Evaluación de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C*

##### *6.2.1.2.1. Análisis gravimétrico de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C*

En la *Figura 132* se pueden ver los resultados gravimétricos de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28), 3%Fe–24%Cr–45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe–23%Cr–58%Ni (Inconel 625) tras 500 h en contacto con el ETCA a 750 °C. Las gravimetrías fueron realizadas a las 24, 72, 168, 250 y 500 horas de ensayo.

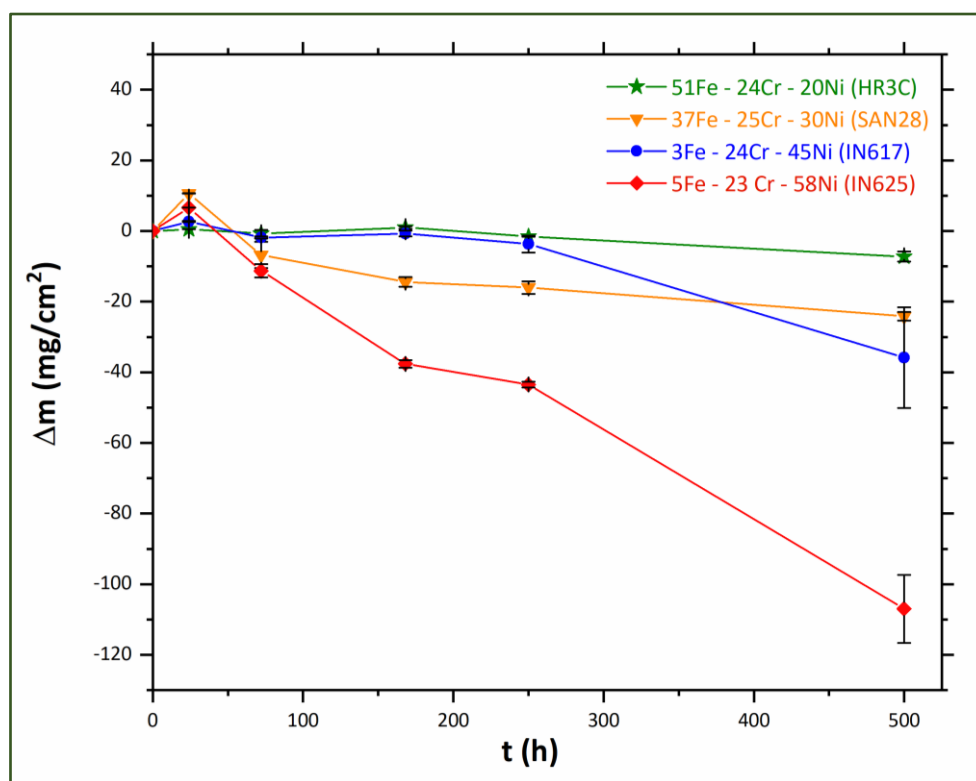


Figura 132. Resultados gravimétricos de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28), 3%Fe–24%Cr–45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe–23%Cr–58%Ni (Inconel 625) tras 500 h en contacto con el ETCA a 750 °C.

El comportamiento de los cuatro materiales sigue una tendencia muy similar a la observada a 800 °C, sufriendo pérdida de masa en todos los casos. Las aleaciones base níquel presentan peor comportamiento que los aceros Fe – Cr – Ni con una pérdida de masa más o menos continua desde el inicio del ensayo. En este caso, para todos los materiales se produce una cierta aceleración de la degradación a partir de las 250 horas de ensayo. Para facilitar la comparación, igual que en el caso anterior, en la [Figura 133](#) se han representado las pérdidas de masa acumuladas por cada material al final del ensayo.

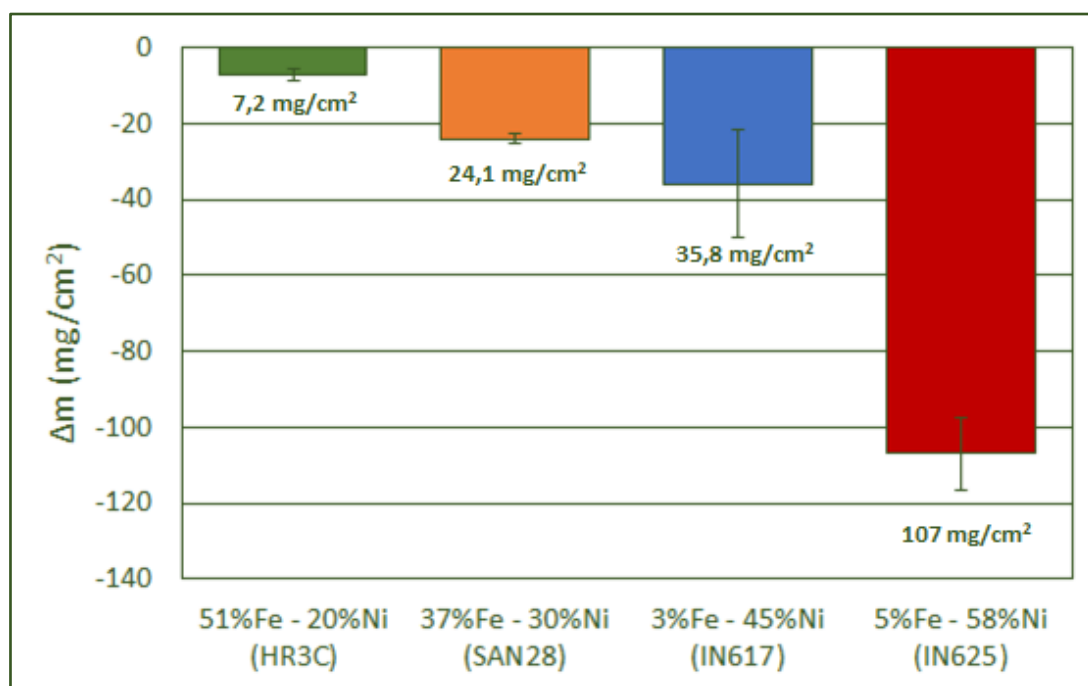


Figura 133. Pérdida de masa acumulada de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28), 3%Fe–24%Cr–45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe–23%Cr–58%Ni (Inconel 625) tras 500 h en contacto con el ETCA a 750 °C.

Lo primero que llama la atención si comparamos estos resultados a 750 °C con los obtenidos a 800 °C (ver [Figura 123](#)) es que, excepto el 3%Fe–24%Cr–45%Ni (Inconel 617), todos los materiales muestran un peor comportamiento desde el punto de vista gravimétrico. Esto se observa especialmente en el acero austenítico, Sanicro 28, y en la aleación base níquel, Inconel 625, lo que dificulta encontrar la razón de este comportamiento en la composición de los materiales. El HR3C también sufre una mayor pérdida de peso a 750 °C que a 800 °C, sin embargo, el impacto gravimétrico es menos acusado.

Igual que se hizo a 800 °C, en este caso también se ha calculado un valor para la tasa de corrosión de las cuatro aleaciones. Los resultados obtenidos se muestran en la [Tabla 30](#).

Dado que la tasa de corrosión es directamente proporcional a la variación de masa, el impacto que tiene la temperatura en este parámetro sigue la misma evolución. Es destacable el valor de tasa de corrosión del Inconel 625 que aumenta desde 1600 μm/año a 800 °C hasta 2220 μm/año al disminuir la temperatura en 50 °C. El HR3C, que es el material que mejor se comportaba a 800 °C, mantiene esta tendencia, sin embargo, se observa un aumento de la tasa de corrosión gravimétrica que era de 136 μm/año, hasta superar las 160 μm/año a 750 °C.

Tabla 30. Tasa de corrosión estimada de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28), 3%Fe–24%Cr–45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe–23%Cr–58%Ni (Inconel 625) tras 500 h en contacto con el ETCA a 750 °C.

750 °C					
Material	Código	$(\Delta m/s) \cdot 10^3$ (g/cm <sup>2</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	t (h)	TC (μm/año)
Inconel 625	5Fe - 58Ni - 23Cr	107.0	8.44	500	2221
Inconel 617	3Fe - 45Ni - 24Cr	35.8	8.36	500	750
Sanicro 28	37Fe - 30Ni - 25Cr	24.1	8	500	528
HR3C	51Fe - 20Ni - 23Cr	7.2	7.9	500	160

Por tanto, si a 800 °C, los valores que se obtenían de tasa de corrosión “estimada” se alejaban de los recomendables para la tecnología termosolar (menor de 100 μm/año [29]), a 750 °C los materiales estudiados son aún menos recomendables.

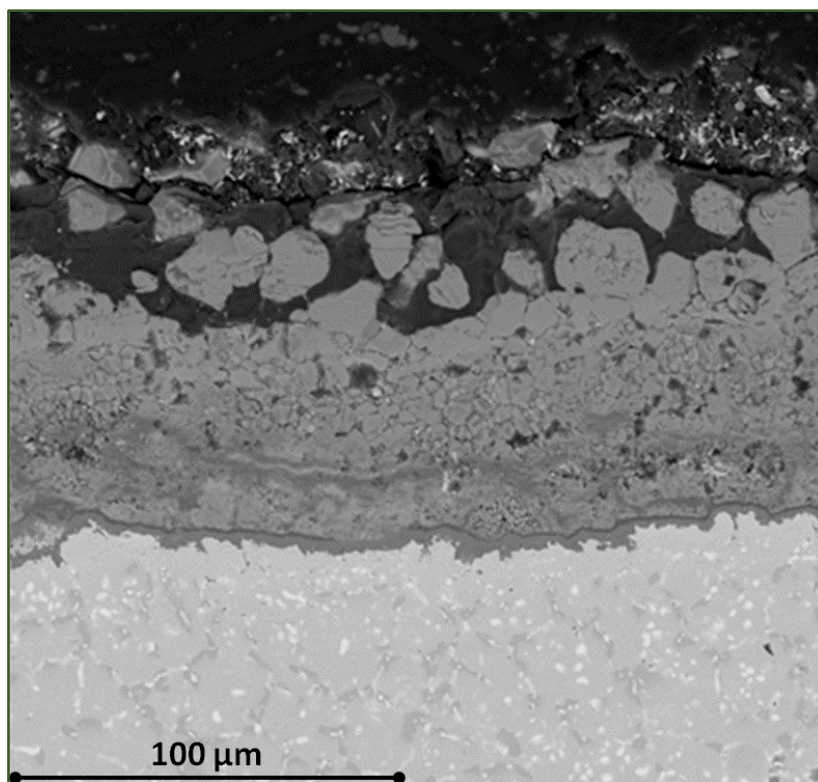
Tras analizar los resultados gravimétricos, se procedió a analizar la microestructura de los productos de corrosión formados en las cuatro aleaciones. Todas las micrografías en esta sección se han obtenido con el detector de electrones retrodispersados, por lo que las zonas más claras tienen en su composición más elementos pesados que las oscuras.

#### 6.2.1.2.2. Análisis microestructural de la aleación 5%Fe -23%Cr-58%Ni (Inconel 625) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C

En la *Figura 134* se muestra en detalle una micrografía de la sección transversal del Inconel 625 (5%Fe -23%Cr-58%Ni). En ella se pueden diferenciar cinco zonas. La primera, situada en la parte más externa, es una capa densa de color oscuro que tiene embebidas en su interior formaciones de tonalidad mucho más clara. La apariencia de estas últimas parece indicar que son fragmentos de la siguiente zona de la capa de productos de corrosión. Esta segunda zona corroída muestra poca cohesión y se observan claramente grietas que siguen los límites de grano. Esto resulta en el desprendimiento de los fragmentos observados. Estas dos zonas ocupan la mayor parte de la capa de productos de corrosión.

A continuación de la capa agrietada aparece una tercera zona de apariencia más compacta y que está situada justo en la interfase con el sustrato. Entre esta capa densa y el sustrato se puede ver una zona oscura y fina de 2 μm o 3 μm que recorre toda la interfase del sustrato y que constituye el perfil de avance de la corrosión hacia el interior del material. Por último, se identifica la zona del

sustrato. En ella, igual que observamos en este mismo material ensayado a 800 °C, se intuyen los límites de grano delimitados por líneas de color más claro. Esto es debido a que los elementos que se acumulan en los límites de grano en el Inconel 625, son los más pesados de la aleación (niobio, molibdeno, etc.). Como ya se ha comentado, esta acumulación se produce por la precipitación en forma de carburos de estos elementos ( $\text{Mo}_6\text{C}$ ,  $\text{NbC}$ , etc.).



*Figura 134. Micrografía de la sección transversal del 5%Fe-23%Cr-58%Ni (Inconel 625) por SEM (x500) tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 750 °C.*

Una vez analizada la apariencia de la capa de productos de corrosión, el siguiente paso es determinar la distribución de los elementos del sistema a lo largo de ella. Para ello se realizó un análisis por EDX a lo largo de la sección transversal. La línea de análisis seguida se puede ver en la *Figura 135 (a)*. En esta misma figura se indica también el espesor de la capa, que es de 128  $\mu\text{m}$ , lo que supone casi 50  $\mu\text{m}$  menor que el observado a 800 °C. Esto acompañado de una mayor pérdida gravimétrica indica que las delaminaciones han sido mayores a 750 °C.

En la *Figura 135 (b)*, se puede ver el resultado del análisis lineal por EDX de los elementos principales de la capa de corrosión (O, Fe, Ni y Cr). Mientras que en la *Figura 135 (c)*, se recogen los resultados correspondientes a los aleantes de la aleación: Mo, Nb, Co, Ti y Al.

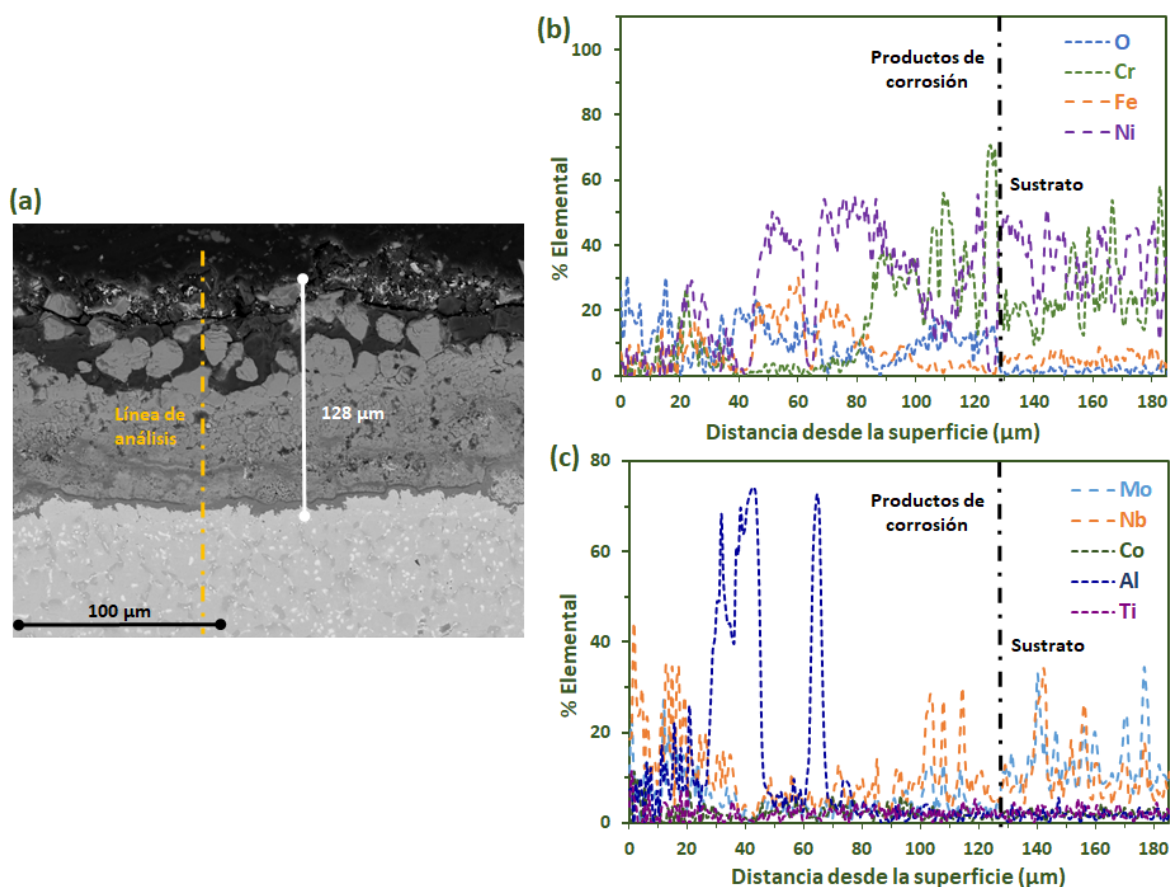
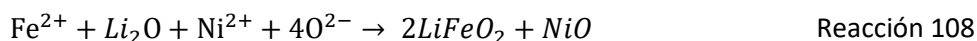


Figura 135. (a) Micrografía de la sección transversal del 5%Fe-23%Cr-58%Ni (Inconel 625) por SEM (x500). (b) Análisis lineal de los elementos mayoritarios del 5%Fe -23%Cr-58%Ni (Inconel 625) por EDX. (c) Análisis lineal de los microaleantes del 5%Fe-58%Ni (Inconel 625) por EDX tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 750 °C.

La evolución mostrada en la [Figura 135 \(b\)](#) para los elementos Fe, Cr y Ni es similar a la que se observaba a 800 °C. El hierro difunde desde el seno de la aleación 5%Fe -23%Cr-58%Ni (Inconel 625) y se concentra principalmente en la parte más externa. En esta zona, la concentración de hierro alcanza valores cercanos al 20% comparados con el 5% de la composición de la aleación base. El elemento mayoritario que acompaña al hierro es el níquel que mantiene una concentración similar a la del sustrato. Por tanto, la zona de la capa de productos de corrosión con apariencia agrietada estará formada principalmente por una red mixta de óxidos de hierro, litio y níquel, cuya formación global podría expresarse como indica la [Reacción 108](#):

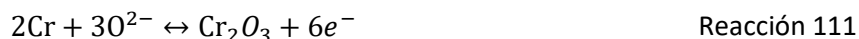


La estequiometría de esta reacción indicaría que la red tiene un mayor contenido en  $\text{LiFeO}_2$ , sin embargo, los resultados de la [Figura 135 \(b\)](#) confirman que la red cristalina es mucho más rica en

níquel. Por tanto, se producirá mayoritariamente el ataque de este elemento por parte de los iones peróxido que se encuentran en la interfase (*Reacción 109*) y sobre todo por los iones óxido que penetran hacia el interior del sustrato (*Reacción 110*).



La bibliografía consultada establece, de manera bastante general que la reacción del cromo en carbonatos pasa siempre por la formación, en una primera etapa de la cromia, según la *Reacción 111* [130, 144, 147, 153].



Cuando la formación de la cromia se produce cerca de la interfase con el fundido, reacciona con el carbonato de potasio o sus derivados ( $\text{K}_2\text{O}$ ), siguiendo bien la *Reacción 112*:



De esta manera, el cromo se incorpora al fundido en forma de cromatos solubles. En la *Figura 135 (b)* se ha confirmado que no se detecta cromo en la parte más externa de la capa de productos de corrosión, por lo que en este caso también se confirma el mecanismo de solubilización de este elemento propuesto.

El cromo muestra una alta concentración en las dos líneas oscuras que se observan en la zona cercana a la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar]. En esta zona se observa un aumento de la concentración de oxígeno, lo que indica que el cromo se encuentra en forma de óxidos, bien de cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) o de  $\text{LiCrO}_2$ .

En este caso en que el cromo se encuentra en la parte interna de los productos de corrosión, el mecanismo de corrosión indica una primera etapa que también sigue la *Reacción 111*. La diferencia en este caso es que los iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) tienen que haber difundido desde el fundido a través de la capa corroída. Una vez que se ha formado la cromia, reacciona con iones litio ( $\text{Li}^+$ ) que también alcanzan el interior mediante difusión desde los carbonatos fundidos. Estos en conjunto con los iones óxido, producen la reacción de litiación de la cromia según la *Reacción 113*.

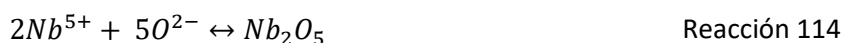




Como ya se ha indicado anteriormente, la técnica SEM – EDX no permite detectar el Li por lo que será necesario acompañar estos análisis del estudio de DRX de las muestras.

El níquel disminuye en la zona enriquecida con cromo, pero no desaparece del todo, y también, como se puede ver en la *Figura 135 (c)*, en esa zona se observa una acumulación de Nb y Mo, por lo que los óxidos de cromo se encuentran probablemente formando parte de una red mixta con óxidos de Ni, Nb y Mo, o bien estos elementos se encuentran disueltos en la red cristalina de óxidos. Entre medias de las dos franjas de cromo se detecta principalmente níquel, niobio y oxígeno.

Lo más llamativo de los resultados se encuentra en el análisis de los aleantes presentes en el Inconel 625. Como muestra la *Figura 135 (c)*, mientras que a 800 °C, la parte más externa de los productos de corrosión estaba formada principalmente por óxidos de hierro ( $\text{LiFeO}_2$ ) y de níquel ( $\text{NiO}$ ), en este caso se observa que en la última zona se encuentran acumulados los microaleantes combinados con el oxígeno. En esta zona encontramos principalmente niobio y molibdeno, que pueden encontrarse en forma de óxidos según la *Reacción 114* y *Reacción 115* o bien disueltos en la red de óxidos de hierro y níquel.



Para determinar si se encuentran formando óxidos cristalinos será necesario analizar los resultados de difracción de rayos X que se mostrarán más adelante.

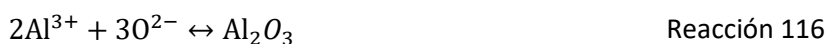
Esta acumulación de aleantes en la parte más externa indica que el resto de la aleación se empobrece en ellos, lo que puede hacer que sea más susceptible al ataque de los iones corrosivos,  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Li}^+$  que difunden desde el ETCA. A esto se une que la red de óxidos que se va formando en la parte externa incorpora continuamente los aleantes que difunden desde el interior. La diferencia de radios atómicos hace que la red cristalina se distorsione y dificulta la formación de una estructura estable. Esto puede motivar la continua delaminación de los productos de corrosión. Por tanto, la mayor corrosión observada en el Inconel 625 al disminuir la temperatura podría tener su origen en una mayor acumulación de aleantes en los óxidos formados, desestabilizándolos y provocando mayores delaminaciones.

Cabe destacar el perfil de concentraciones observado para el aluminio. Este elemento forma una capa más o menos uniforme en la parte externa (zona más oscura), pero que se encuentra completamente integrada por zonas de los productos de corrosión con mayor concentración de



elementos más pesados. Dado que el porcentaje en peso de este elemento en la aleación Inconel 625 es únicamente del 0,4%, se considera que la alta concentración de aluminio tiene su origen también en el ETCA. Esto se ve corroborado por los resultados del ensayo del HR3C a 800 °C que también mostraba óxidos de aluminio en superficie a pesar de que este elemento no está presente en la composición del acero.

Como ya se ha indicado anteriormente, el aluminio se encuentra presente como impureza en el  $K_2CO_3$  y es altamente reactivo con el oxígeno dando lugar a óxidos insolubles, bien alúmina (*Reacción 116*) o bien óxidos mixtos de litio y aluminio cuando la alúmina reacciona con los iones  $Li^+$  presentes en el fundido (*Reacción 117*).



La superficie del acero actúa como núcleo de solidificación, sin embargo, con los resultados obtenidos hasta ahora no es posible encontrar una relación entre la reactividad del aluminio en función de los distintos materiales ensayados.

La apariencia de la capa de óxidos de aluminio (ver *Figura 134*) en la parte más externa del Inconel 625 muestra que es una capa densa que parece tener carácter protector. El análisis lineal parece mostrar que se encuentra depositada sobre la aleación sin estar unida químicamente a ella, y tampoco se observa difusión del aluminio hacia el interior. Debido al comportamiento observado, se considera de interés establecer una línea futura de investigación centrada en el efecto de adicionar aluminio a las sales fundidas para determinar el efecto protector que esto podría ejercer sobre los materiales de construcción.

#### 6.2.1.2.3. Análisis microestructural de la aleación 3%Fe-24%Cr-45%Ni (Inconel 617) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C

La *Figura 136* muestra una micrografía de la sección transversal del 3%Fe-45%Ni-24%Cr (Inconel 617) tras 500 horas expuesto al ETCA a 750 °C. Sobre esta misma micrografía se realizaron varios análisis puntuales por EDX (*Espectros 1 – 5*) a lo largo de la sección, cuyos resultados se recogen en la tabla también incluida en la figura.

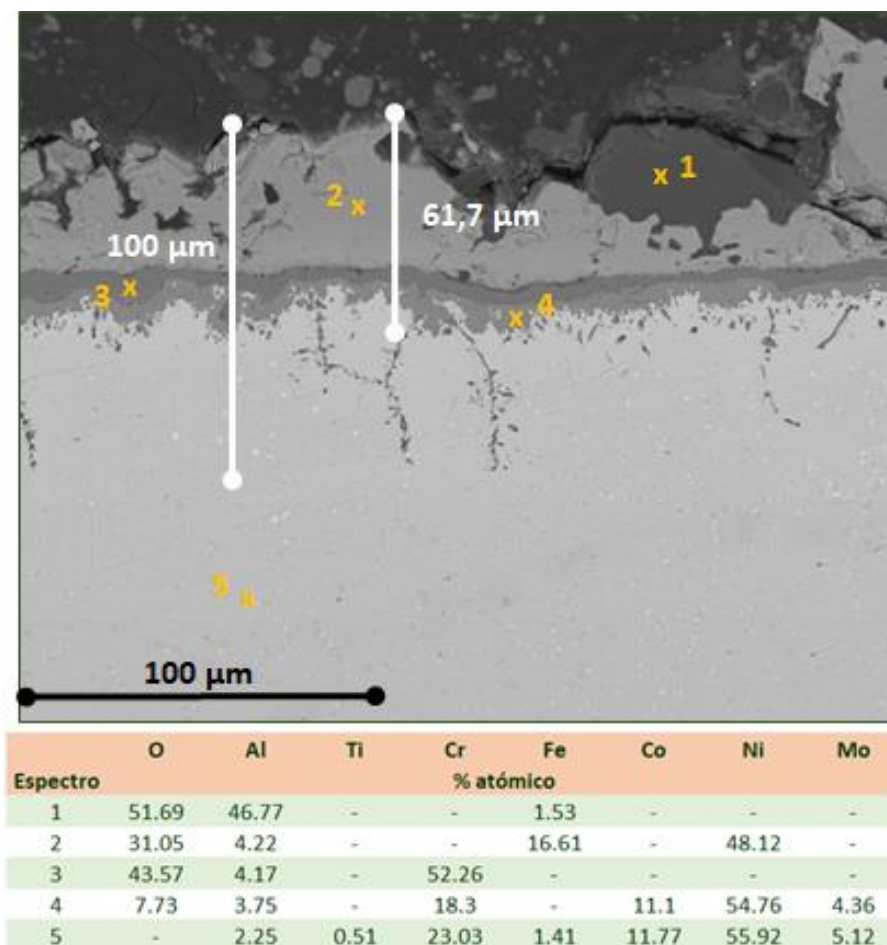


Figura 136. Micrografía de la sección transversal del 3%Fe-24%Cr-45%Ni (Inconel 617) por SEM (aumentos: x500) y análisis puntuales EDX. Todos ellos tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 750 °C.

Como se puede ver, la capa de productos de corrosión como tal tiene un espesor de 62 µm. El perfil de la capa es muy irregular, señal de que se han producido delaminaciones previas. Este material, igual que ya se observó durante el ensayo a 800 °C, sufre corrosión en los límites de grano. En la [Figura 136](#) se observan claramente las líneas oscuras que parten de la capa de productos de corrosión y avanzan hacia el interior del sustrato siguiendo los límites de grano. La profundidad de penetración de la corrosión interna es alrededor de 40 µm. Si comparamos estos resultados con los obtenidos a 800 °C (ver [Figura 126](#)) observamos que la zona de corrosión en los límites de grano tiene aproximadamente la misma profundidad, sin embargo, a 800 °C se observa una mayor densidad a lo largo de toda la sección. A 750 °C, la capa de productos de corrosión externa tiene un espesor de 62 µm frente a las 80 µm que se observaban a mayor temperatura. Como ya se indicó, esta aleación es la única que muestra una mejora respecto a los resultados gravimétricos al disminuir la temperatura. La menor presencia de ataque a través de los límites de grano indica también un mejor comportamiento de esta aleación al disminuir la temperatura.

Los análisis puntuales realizados a lo largo de la sección transversal, muestran que, al contrario de lo que ocurría en el 5%Fe-58%Ni-23%Cr (Inconel 625), no se observa una concentración de los aleantes formando parte de la capa de productos de corrosión. Sin embargo, la ausencia de éstos indica que han difundido y han dado lugar a especies solubles o se ha delaminado la parte de la capa donde estaban concentrados.

El hierro, igual que hemos observado en todas las aleaciones, difunde y se concentra en la parte más externa. En esa zona, el hierro está acompañado principalmente de níquel, por lo que, como ya se vio, la capa de óxidos estará formada por una red cristalina de  $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{NiO}$ , aunque esto debe corroborarse posteriormente con el análisis de DRX. Igual que en el Inconel 625, debida a la baja concentración de hierro en el Inconel 617, la red cristalina estará formada principalmente por óxido de níquel, que se forma mediante la *Reacción 118* o *Reacción 119*, dependiendo de lo cerca que se encuentre el níquel de la interfase con el fundido.



El cromo mantiene el comportamiento que se ha observado en todos los casos. Inicialmente, el cromo de la aleación cercano a la interfase [ETCA – sustrato] difunde rápidamente hasta la superficie formando cromia e inmediatamente cromatos solubles que se disuelven en el ETCA (*Reacción 120*).

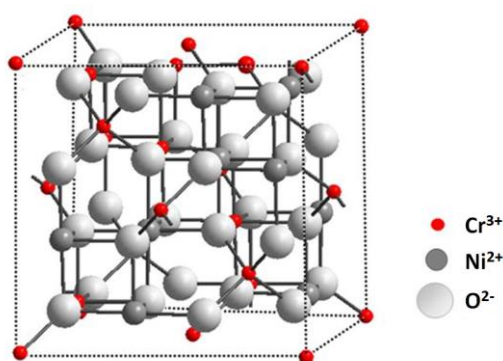


Mientras se produce este proceso, los iones óxido,  $\text{O}^{2-}$ , van difundiendo hacia el interior y comienzan a reaccionar con el cromo que está difundiendo dando lugar a una capa de óxidos interior que limita que el cromo y otras especies sigan difundiendo desde el sustrato hacia el exterior. En este caso, como se ha explicado previamente, también se forma cromia y posteriormente esta reacciona con los iones de litio que alcanzan esa zona por difusión, siguiendo la *Reacción 121*.



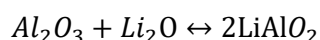
Esta capa se corresponde en la *Figura 136* con la franja oscura situada en la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] (*Espectros 3 y 4*). Estos análisis muestran claramente

que existen dos zonas diferenciadas dentro de esa franja, la más exterior (más oscura) está formada por óxidos de cromo sin prácticamente presencia de otros elementos, mientras que la parte interior (ligeramente más clara) tiene un mayor contenido en níquel. Esto significa que la primera capa de rica en cromo, aunque tiene un aspecto compacto, no es lo bastante protectora y permite que sigan difundiéndose iones corrosivos hacia el interior del sustrato. En esa zona, probablemente los productos de corrosión estarán constituidos por espinelas cromo – níquel en lugar de la cromita y el  $\text{LiCrO}_2$  antes comentados. La estructura de este tipo de espinela,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , se muestra en la *Figura 137*.



*Figura 137. Distribución de los átomos en la estructura cristalina de la espinela  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$*

En este caso, igual que en el Inconel 625 encontramos también óxidos de aluminio en la parte más externa de la capa. La principal diferencia es que, en este caso, al observar la concentración de aluminio en los *espectros del 5 al 2* se confirma que hay un aumento de la concentración de este elemento a lo largo de toda la capa. El aluminio está presente en el sustrato Inconel 617 en un 1%, y los resultados de los análisis parecen indicar que difunde claramente desde el interior del sustrato hasta la interfase [ETCA – sustrato]. Sin embargo, la apariencia del depósito rico en aluminio de la superficie (*Espectro 1*) sugiere que la fuente de aluminio es externa, procedente de las impurezas presentes en las sales. Esto se ve reforzado porque la presencia de este depósito es aislada y no se distribuye a lo largo de la superficie y no se observa una conexión hacia el interior de la capa de productos de corrosión. Por ello que se cree que su formación se ha producido tras la deposición del aluminio (bien en forma elemental, bien en forma de alúmina) sobre la superficie de la aleación y aquí ha sido atacada por las especies de litio presentes en el fundido, según la *Reacción 122*.



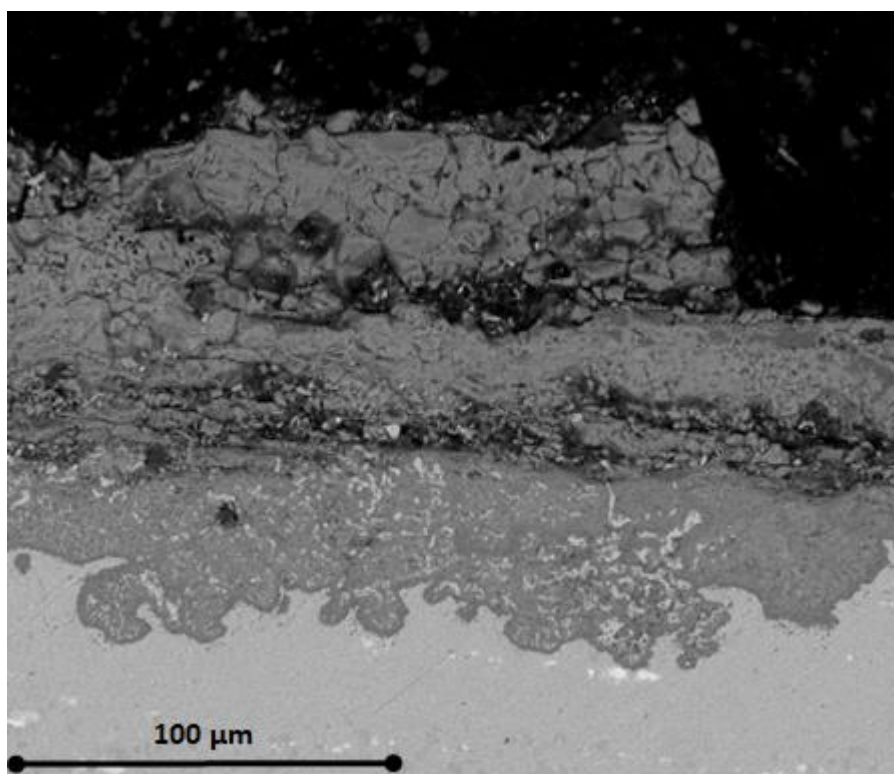
Reacción 122

En conclusión, la sección transversal de la aleación 3%Fe-45%Ni-24%Cr (Inconel 617) tras su ensayo a 750 °C, es muy similar al que presentaba a 800 °C. Sin embargo, tanto los resultados del ensayo gravimétrico como una menor presencia de corrosión interna indican un mejor comportamiento de esta aleación base níquel al disminuir la temperatura. Si el mecanismo de corrosión es el mismo a las dos temperaturas, este es un comportamiento coherente, ya que una disminución de la temperatura resulta en una reducción de la velocidad de difusión de las especies así como en la cinética de las reacciones [104].

#### 6.2.1.2.4. Análisis microestructural de la aleación 37%Fe-30%Ni-25%Cr (Sanicro 28) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C

La sección transversal del 37%Fe-30%Ni-25%Cr (Sanicro 28) fue analizada mediante microscopía electrónica para determinar el aspecto microestructural de los productos de corrosión.

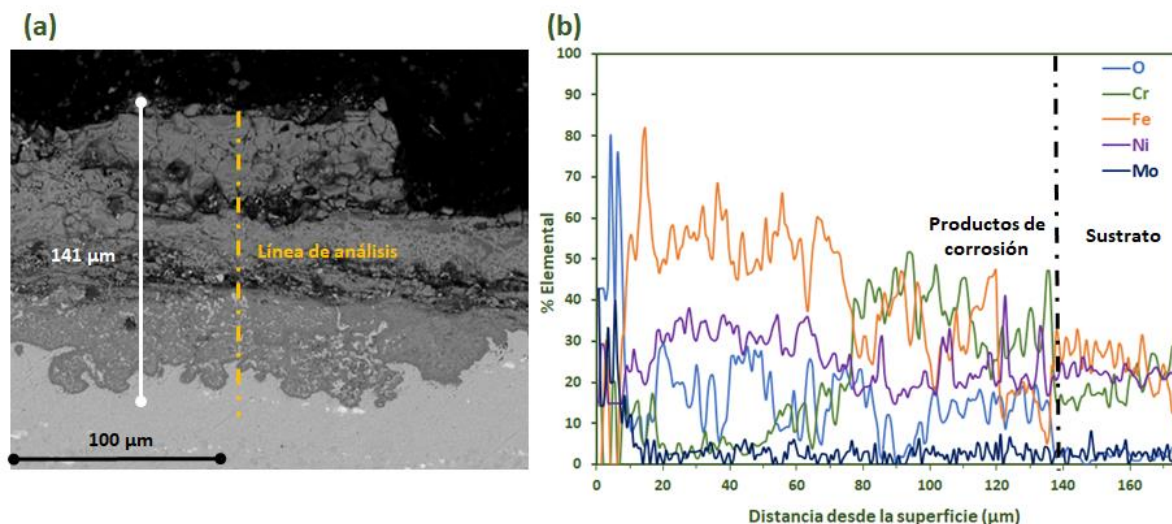
En la *Figura 138* podemos ver que, por su aspecto, la capa de productos de degradación parece dividirse en dos zonas.



*Figura 138. Micrografía de la sección transversal del 37%Fe-30%Ni-25%Cr (Sanicro 28) por SEM (x500) tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 750 °C.*

La zona superior es mayoritaria (aproximadamente de 100  $\mu\text{m}$ ) y tiene un aspecto frágil y de aspecto poroso. En el lado derecho de la *Figura 138* se observa que se ha desprendido una parte de esa capa. En la parte que queda remanente se ven grietas o líneas de fractura a lo largo de la capa que muestran lo que serían las siguientes delaminaciones. Estas grietas se observan en dos zonas, a mitad de la capa aproximadamente y en la interfase con la segunda zona de la capa de productos de corrosión. Esta segunda zona más interna, tiene un aspecto más compacto. En su interior se observan puntos de tonalidad clara similar a la del sustrato. Esto, igual que se observó en este mismo material (Sanicro 28) a 800  $^{\circ}\text{C}$ , apunta a que el avance de la corrosión se produce de manera preferente por los límites de grano, de manera que en algunas zonas la corrosión avanza sin que se oxiden completamente los elementos de la aleación en el interior de los granos.

La *Figura 139 (a)* muestra la micrografía de este material donde se puede ver que el espesor de la capa corroída es aproximadamente de 141  $\mu\text{m}$  frente a las 98  $\mu\text{m}$  que se observaron a 800  $^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado, en estas condiciones de 750  $^{\circ}\text{C}$ , la pérdida de masa registrada al final del ensayo ha sido de 24  $\text{mg}/\text{cm}^2$  y a 800  $^{\circ}\text{C}$  era de alrededor de 8  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . El peor comportamiento del SAN28 a 750  $^{\circ}\text{C}$  frente a los 800  $^{\circ}\text{C}$  se ve corroborado tanto desde el punto de vista gravimétrico como por el espesor del sustrato afectado.



*Figura 139. (a) Micrografía de la sección transversal del 37%Fe-30%Ni-25%Cr (Sanicro 28) por SEM (x500). (b) Análisis lineal de los elementos mayoritarios del 37%Fe-30%Ni-25%Cr (Sanicro 28) por EDX. Todos ellos tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 750  $^{\circ}\text{C}$ .*

En el análisis lineal de la *Figura 139 (b)*, vemos que la zona externa de los productos de corrosión se caracteriza por ser ligeramente más rica en hierro que el resto de la capa de



degradación y que prácticamente no hay presencia de cromo. Esta caída de la concentración de cromo a lo largo de la capa confirma la difusión de este elemento a lo largo de los productos de corrosión y su solubilización en los carbonatos a través de la reacción, en la que se forman cromatos solubles, concretamente de potasio [144, 147].



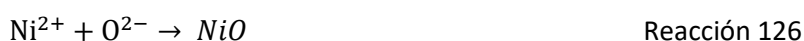
Previsiblemente esta capa estará formada por óxidos mixtos de hierro y níquel ( $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{NiO}$ ), que como se ha venido explicando previamente se forman a través de dos mecanismos distintos. En el caso del óxido de hierro y litio, este sigue la *Reacción 124*, lo que pone de manifiesto que es necesaria una etapa previa de oxidación del hierro dando lugar a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )



En el caso del níquel, en las etapas iniciales en las que se encuentra directamente en contacto con el medio fundido, puede producirse un ataque directo a través del ion peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ), a través de la *Reacción 125*:



A medida que se va formando la capa de productos de corrosión, el níquel ya no está disponible en la interfase y es oxidado a óxido de níquel por los iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) que difunden desde los carbonatos hacia el interior del material, según la *Reacción 126*:



El molibdeno es el único microaleante del Sanicro 28, si observamos su evolución a lo largo del análisis lineal de la *Figura 139 (b)* veremos que su perfil es muy bajo a lo largo de toda la capa pero hay un aumento de su concentración justo en la parte más externa. El molibdeno, una vez que alcanza la interfase con el fundido muestra un comportamiento similar al del cromo y da lugar a molibdatos solubles en los carbonatos fundidos (*Reacción 127*).



A medida que el molibdeno se incorpora a la sal fundida, la capa de productos de corrosión se va empobreciendo en este elemento, lo cual seguramente contribuye a la fragilización de la misma.

Mientras que la parte más externa de la capa corroída parece que se forma “hacia fuera” por la difusión del hierro, la segunda zona de la capa parece formarse por la penetración de la corrosión hacia el interior del sustrato. En esta zona hay un enriquecimiento en cromo, que sin embargo no está tan concentrado como ocurría a 800 °C. En la *Figura 139 (b)* se puede ver que en la zona situada en a continuación del sustrato sin afectar, la concentración de cromo se mantiene en niveles muy similares a la del hierro y el níquel. Esto unido a la presencia de oxígeno, hace suponer la formación de espinelas de hierro, cromo y níquel en sus diversas variedades ( $\text{NiFeCrO}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  o  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ).

El perfil de avance de la corrosión hacia el interior del sustrato es irregular y parece que, como hemos observado anteriormente, lo hace siguiendo los límites de grano.

#### 6.2.1.2.5. Análisis microestructural de la aleación 51%Fe – 20%Ni-24%Cr (HR3C) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C

En la *Figura 140 (a)* se puede ver la micrografía de la sección transversal de acero austenítico 51%Fe – 20%Ni-24%Cr (HR3C) tras 500 horas de exposición al ETCA a 750 °C. La capa de corrosión es especialmente irregular en su parte interna, por lo que presenta un espesor que varía entre 40  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ . Los resultados son muy similares a los observados a 800 °C (ver *Figura 129 (a)*), donde la corrosión penetraba también de manera irregular en el sustrato y se observaban espesores entre 34 y 70  $\mu\text{m}$  aproximadamente. El aspecto de la capa es en este caso mucho más poroso que a 800 °C. Se pueden ver franjas de tonalidad más oscura a medida que nos acercamos a la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] así como justo en la interfase, que, basándonos en los resultados previos, se supone que coincidirán con altas concentraciones de cromo en esas zonas.

La principal diferencia con respecto a los resultados a 800 °C (ver *Figura 129 (a)*) es que en este caso no observan incrustaciones de aluminio en la parte superior de la capa ni tampoco aglomerados de niobio en el sustrato en la zona de la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar]. Como ya se comentó, el HR3C no tiene aluminio en su composición, por lo que la presencia de este elemento en los resultados a 800 °C tenía su origen en las impurezas presentes en el ETCA. El hecho de que no se observe en este caso, indica que la reacción del aluminio sobre la superficie de las aleaciones no depende de su composición y está condicionado por la distribución de esta impureza en el seno del fluido.

Igual que se ha venido haciendo, en la *Figura 140 (b)* se muestra un análisis lineal mediante EDX realizado a lo largo de la sección transversal del acero 51%Fe – 20%Ni-24%Cr (HR3C).



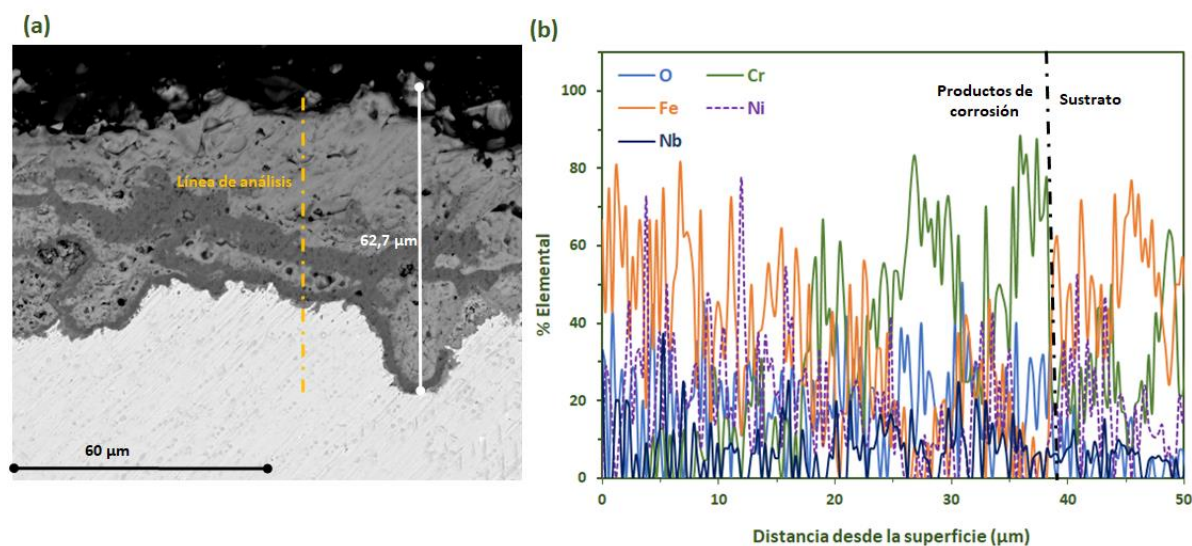


Figura 140. (a) Micrografía de la sección transversal del 51%Fe – 20%Ni-24%Cr (HR3C) por SEM (x1000). (b) Análisis lineal de los elementos mayoritarios del 51%Fe – 20%Ni-24%Cr (HR3C) por EDX. Todos ellos tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 750 °C.

Como era de esperar, el perfil de concentraciones de los distintos elementos sigue una evolución similar a la observada a 800 °C (ver [Figura 129 \(b\)](#)), sin embargo, todos los perfiles tienen una apariencia más irregular con subidas y bajadas continuas de los distintos elementos. Esto posiblemente tenga su origen en el equipo de medida.

La concentración de hierro se mantiene más o menos constante en el sustrato sin afectar y en la parte más externa de la capa, sin embargo, en la zona intermedia hay una disminución acusada del hierro. El cromo, igual que se ha venido observando en todas las aleaciones, se concentra en la zona cercana a la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] en dos franjas situadas muy cercanas la una a la otra. En este caso, se observa un aumento de la concentración de cromo en la parte externa de la capa situada a continuación de las franjas oscuras ricas en cromo. En esta zona, la presencia de hierro y níquel junto con el cromo y el oxígeno, parece indicar la presencia de espinelas  $\text{NiCrFeO}_4$ . Este tipo de espinelas mixtas se forman cuando la concentración de los metales principales, Ni, Fe y Cr, en este caso, se encuentran en proporciones similares. En ese caso, cada uno de ellos comienza reaccionando con los iones de oxígeno dando lugar a sus óxidos individuales. En el caso del hierro, inicialmente se forma el  $\text{FeO}$ , según la [Reacción 128](#). Este compuesto, siempre que haya un exceso de iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) en el medio evoluciona hasta dar lugar a la magnetita ([Reacción 129](#)) y esta a su vez reacciona para dar lugar a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ([Reacción 130](#)).



El cromo, por el contrario, reacciona rápidamente dando lugar a la cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) según la *Reacción 131* y lo mismo ocurre con el níquel que da lugar al óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) (*Reacción 132*).



Como se ha comentado, cuando estos óxidos se forman en la misma zona, los átomos comienzan a recolocarse dando lugar a las estructuras cristalinas tipo espinela como la que se mostró en la *Figura 137*. Dependiendo de la concentración de los distintos elementos, la distribución de estos en las espinelas mixtas formadas es diversa:  $\text{NiFeCrO}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , etc.

Como se puede ver en las Reacciones 126 – 130, la formación de las espinelas lleva asociada una gran cantidad de cargas eléctricas (iones y electrones) lo que se traduce en que estos óxidos tienen una alta conductividad eléctrica, lo que contribuye a una mayor corrosión.

Ya se vio, durante el ensayo a 800 °C, se observaban aglomerados de niobio en la zona del sustrato cercana a la interfase con la capa de productos de corrosión. Sin embargo, en este caso no se ha producido este fenómeno. Esto es probablemente debido a que a 750 °C se ha visto que no se forma la capa protectora de  $\text{LiCrO}_2$  que limitaba la difusión de este elemento provocando que se acumulara justo bajo esta capa. El perfil del niobio en este caso, mantiene la concentración más o menos constante a lo largo de toda la capa de productos de corrosión, aunque se observa un ligero aumento en la parte más externa lo que confirma que difunde desde el sustrato hasta la interfase con los carbonatos.

A continuación, en la *Figura 141*, se muestran las micrografías superficiales de los cuatro materiales ensayados 500 horas a 750 °C. En todos ellos se han realizado análisis en distintos puntos de la superficie, cuyos resultados están indicados debajo de cada micrografía. Todas las micrografías de la *Figura 141* se obtuvieron mediante el detector de electrones secundarios.

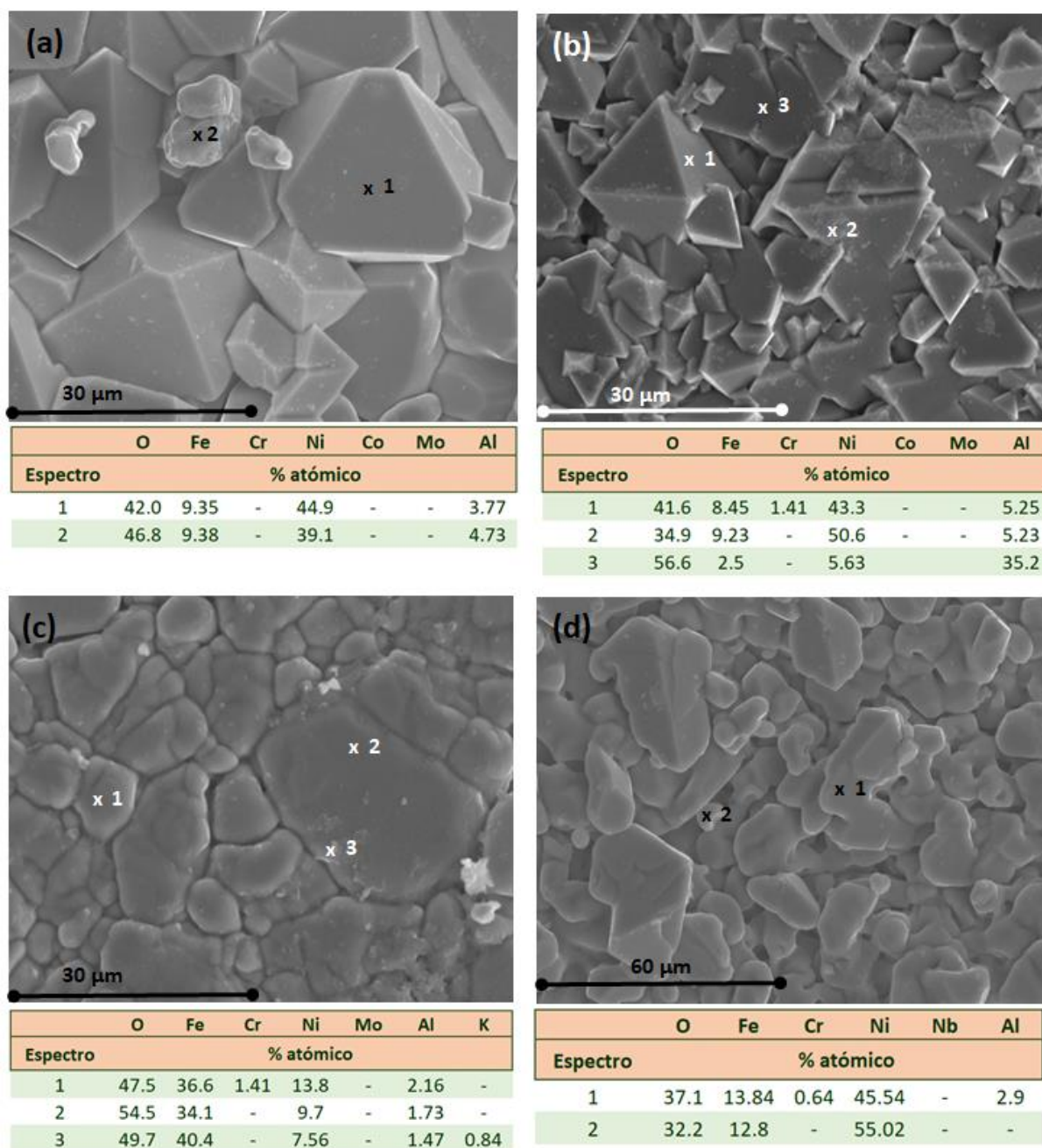


Figura 141. Micrografías superficiales y análisis elementales puntuales por SEM-EDX de las aleaciones (a) 5%Fe-23%Cr-58%Ni (Inconel 625) (x2000); (b) 3%Fe-24%Cr-45%Ni (Inconel 617) (x2000); (c) 37%Fe-25%Cr-30%Ni (Sanicro 28) (x2000) y (d) 51%Fe-24%Cr-20%Ni (HR3C) (x1000) tras 500 h en contacto con el ETCA a 750 °C

En este caso, observamos diferencias claras en la superficie de los aceros austeníticos y las aleaciones base níquel. En el caso de las aleaciones base níquel (Figura 141 (a) y (b)) los cristales que forman la superficie tienen una estructura geométrica de aristas muy marcadas. Los aceros austeníticos (Figura 141 (c) y (d)) por el contrario presentan estructuras más redondeadas, especialmente el Sanicro 28 (Figura 141 (c)). La explicación a esto la encontramos en la composición

de los productos de corrosión superficiales de los distintos materiales. En el Inconel 625 e Inconel 617 la concentración de níquel se encuentra entre el 40% atómico y el 50% atómico mientras que el hierro se mantiene por debajo del 10% (ver respectivamente *Espectros 1 y 2 en la Figura 141 (a) y Espectros 1 y 3 en la Figura 141 (b)*). En ambos casos encontramos concentraciones de aluminio alrededor del 5% atómico. En el Inconel 617, se observan también cristales con alto contenido en aluminio y pequeñas proporciones de hierro y níquel (*Figura 141 (b) Espectro 3*).

Cuando analizamos la composición en hierro y níquel en la superficie de los aceros austeníticos, observamos una gran divergencia entre ambos. El acero HR3C (*Espectros 1 y 2 en la Figura 141 (d)*), aunque tiene un mayor %Fe que las aleaciones base níquel, entre 12% atómico y 14% atómico, tiene un contenido en níquel muy similar. Por el contrario, el Sanicro 28, es el que más hierro y menos níquel presenta en superficie (*Espectros 1, 2 y 3 en la Figura 141 (c)*).

Estos últimos resultados de los aceros austeníticos difieren de los esperados. Dado que el HR3C es la aleación con mayor contenido en hierro de las estudiadas y teniendo en cuenta los resultados del análisis de la sección transversal (ver *Figura 140 (b)*) se esperaba que los análisis confirmaran que la parte externa estaba formada principalmente por  $\text{LiFeO}_2$  con bajos contenidos de  $\text{NiO}$ . La posible explicación a lo observado, podría ser que se hubiera producido una delaminación reciente, rica en  $\text{LiFeO}_2$  en la zona de análisis. Esto haría que quedará al descubierto una parte más interna del acero, que entonces sí, sería con los análisis de la sección transversal (ver *Figura 140 (b)*).

#### 6.2.1.2.6. Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de las aleaciones Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C

Una vez que se han mostrado los resultados de la microestructura de los productos de corrosión de las cuatro aleaciones y de la distribución elemental a lo largo de la capa corroída, en la *Figura 142* se presentan los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

A pesar de que durante el análisis por SEM no se observó en ningún caso la presencia de sales, la difracción de rayos X del acero austenítico 51%Fe–20%Ni–24%Cr (HR3C) detecta restos de carbonatos que se han quedado adheridos a la superficie. La muestra de acero sobre la que se realizó el DRX es distinta de la estudiada en el microscopio electrónico, lo que explica que se puedan detectar especies distintas en ambas técnicas.

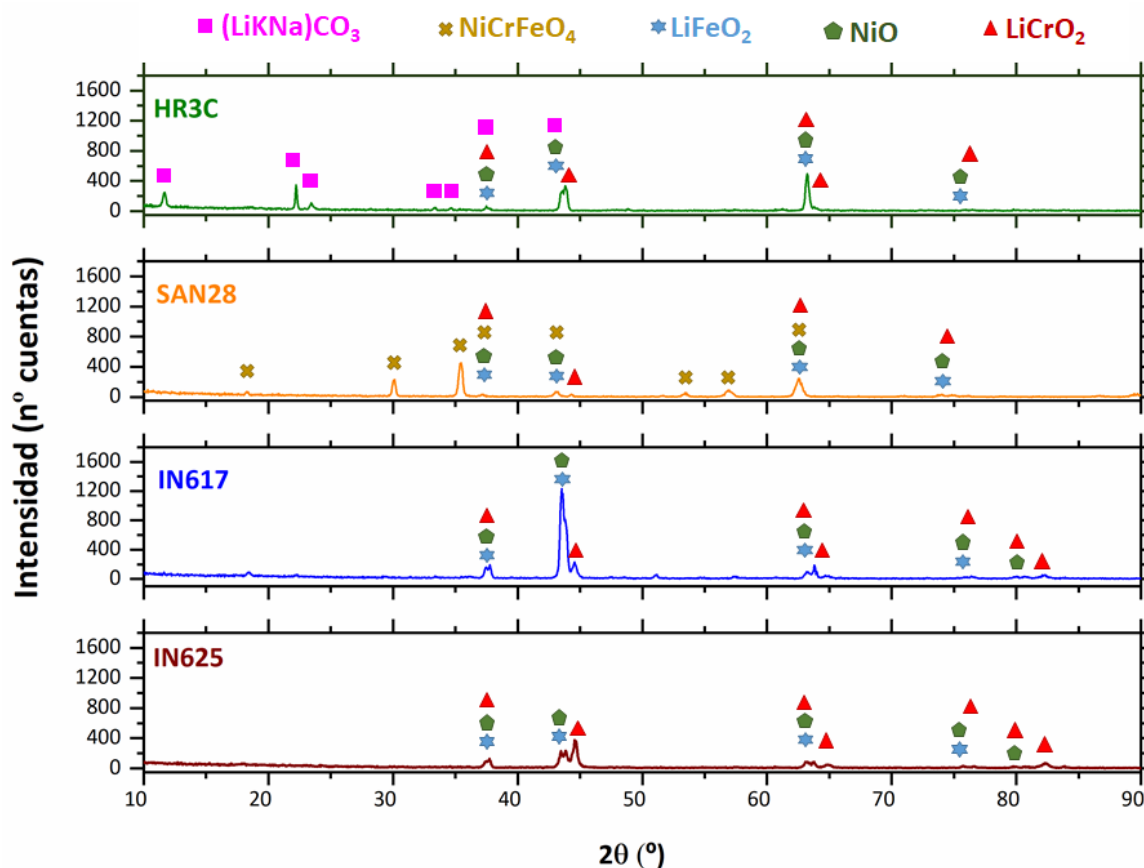


Figura 142. Resultados de la difracción de rayos X normal de las aleaciones 51%Fe–20%Ni–24%Cr (HR3C), 37%Fe–30%Ni–25%Cr (Sanicro 28), 3%Fe–45%Ni–24%Cr (Inconel 617) y 5%Fe–58%Ni–23%Cr (Inconel 625) tras 500 h en contacto con el ETCA a 750 °C.

En este caso, igual que observamos a 800 °C, el  $\text{LiFeO}_2$  y el  $\text{NiO}$  se encuentran formando parte de los productos de corrosión de los cuatro materiales. En este caso, en todas las aleaciones se detecta  $\text{LiCrO}_2$ , mientras que a 800 °C no se identificó este compuesto en los aceros austeníticos.

En el caso del 37%Fe–30%Ni–25%Cr (Sanicro 28), observamos que, al disminuir la temperatura, los resultados de DRX confirman la formación de una espinela mixta,  $\text{NiCrFeO}_4$ . Las espinelas son estructuras que tienen una elevada conductividad eléctrica, por lo que dejan pasar fácilmente electrones e iones a través de ellas, lo que agrava el proceso de degradación [154]. En el caso de este acero, los resultados parecen indicar que a 750 °C se favorece la formación de espinelas no protectoras mientras que a 800 °C los productos que se forman tienen un carácter más protector. Es destacable que no se haya detectado ningún tipo de espinela en el acero HR3C dado que, como se comentó, los resultados del análisis lineal (Figura 140 (b)) parecían indicar la presencia de este tipo de estructura cristalina.

Los resultados del 51%Fe–20%Ni–24%Cr (HR3C) de la *Figura 142* muestran que la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que se observaba a 800 °C tras 500 horas, ya no aparece tras el mismo tiempo de ensayo a esta temperatura inferior. La bibliografía de corrosión de carbonatos existente indica que a 650 °C, en primer lugar, se forma la hematita y ésta se va transformando en  $\text{LiFeO}_2$ , de fuera hacia adentro, a medida que transcurre el tiempo y los iones  $\text{Li}^+$  difunden al interior de la capa de productos de corrosión [147]. El hecho de que a 800 °C se observase aún hematita y no se detectara  $\text{LiCrO}_2$  parece indicar que la difusión de iones corrosivos estaba de alguna manera más limitado que durante el ensayo a 750 °C. Durante el estudio gravimétrico y microestructural de las aleaciones se ha determinado que todas, excepto el 3%Fe-45%Ni-24%Cr (Inconel 617), muestran un peor comportamiento a 750 °C que a 800 °C. Cuando la corrosión en un mismo medio disminuye con la temperatura significa que se está produciendo un cambio de mecanismo. Lim et al. observaron que los aceros 310 y 316L tenían una mayor degradación en carbonatos fundidos (52%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  + 48 % $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a temperaturas inferiores a 580 °C que a 600 °C [150]. En ese caso, el motivo se encontraba en que a temperaturas por debajo de 600 °C no se forma  $\text{LiFeO}_2$  que tiene un carácter protector y únicamente aparecía  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  que da lugar a una capa de corrosión extremadamente porosa. En nuestro caso de estudio, la explicación no se ve de una manera tan clara ya que no se observan diferencias en los productos de corrosión formados a las distintas temperaturas. Al final de esta sección de la tesis, una vez se tengan los resultados de todas las aleaciones a todas las temperaturas, se desarrollará una hipótesis que explique el comportamiento observado hasta ahora.

#### *6.2.1.3. Evaluación de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 700 °C*

##### *6.2.1.3.1. Análisis gravimétrico de los aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 750 °C*

En la *Figura 144* se muestran los resultados gravimétricos determinados a las 24, 72, 168, 250 y 500 horas de ensayo. En este caso únicamente fue posible finalizar el ensayo con los aceros 51%Fe – 20%Ni (HR3C) y 37%Fe – 30%Ni (Sanicro 28). Las aleaciones base níquel sufrieron un fallo catastrófico tras las primeras 24 horas de inmersión en el ETCA. El aspecto de una de las probetas de Inconel 617 y una de Inconel 625 se puede ver en la *Figura 143*.



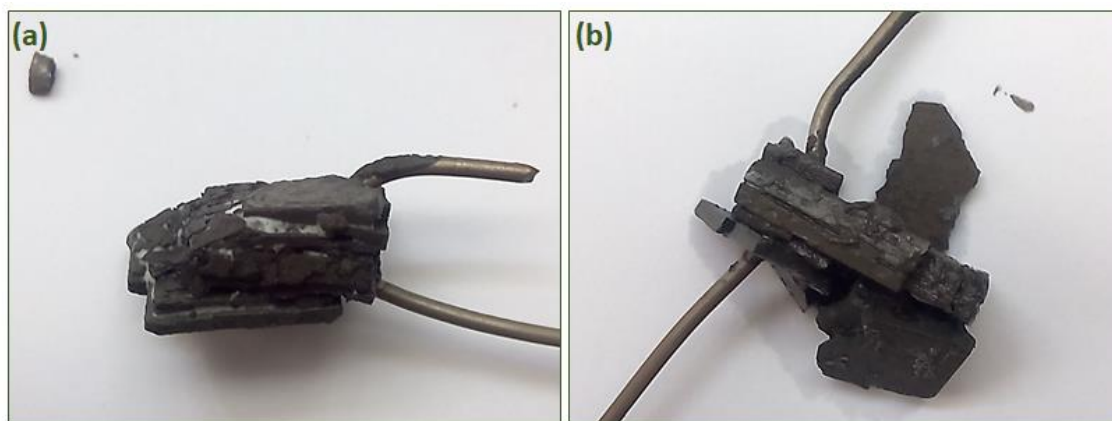


Figura 143. Aspecto de las aleaciones 3%Fe -24%Cr-45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe -23%Cr-58%Ni (Inconel 625) tras 24 h en contacto con el ETCA a 700 °C.

Ambos materiales mostraban un aspecto catastrófico en el que las probetas se delaminaban completamente al manipularlas. Se observan láminas de sales entre las distintas capas de productos de corrosión. Como hemos visto hasta ahora, las aleaciones base níquel muestran muy mal comportamiento frente a los carbonatos fundidos, concretamente en la mezcla ETCA. Sin embargo, es llamativo que los peores resultados se hayan obtenido a 700 °C en comparación con 750 °C y 800 °C. Esto indica un mecanismo de corrosión que se ve agravado a esa temperatura y que sin embargo no se produce o lo hace en menor medida cuando aumentamos la temperatura.

Como se explicó en la sección *2.6.2 Mecanismo de corrosión en carbonatos fundidos* La corrosión de los inconeles, al igual que la de los aceros austeníticos en carbonatos, se puede dividir en dos procesos. El primero de ellos consistiría en la formación de óxidos, que en el caso de los elementos hierro, cromo y níquel, seguiría las *Reacciones 131 – 135*.



El segundo proceso corrosivo que se produce en los carbonatos fundidos es la disolución de los óxidos, especialmente de los óxidos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que se disuelven en el fundido en forma de cromatos siguiendo la *Reacción 136*.



La información consultada en bibliografía indica que la disolución de los óxidos en el ETCA se produce por la vía básica, derivada de la incorporación de oxígeno a la mezcla de carbonatos en forma de ion peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ). Este último compuesto es el que da carácter básico al medio y reacciona con las aleaciones produciendo iones óxido (*Reacción 137*), que es el vector final que produce la disolución de los óxidos.



Aunque también es posible la formación de cromatos por el ataque directo del ion peróxido, siguiendo la *Reacción 138*.



La hipótesis establecida para explicar el aumento de la corrosión de los Inconeles 617 y 625 a medida que disminuye la temperatura desde 800 °C a 700 °C, se basa en un cambio en la basicidad del medio. Se considera que cuanto mayor es la temperatura, se produce una mayor descomposición de los carbonatos (*Reacción 137*).



Esta reacción provoca el aumento de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en el medio aumentando la acidez del mismo. Debido a que, como se ha indicado, los óxidos de cromo se disuelven siguiendo una vía básica (consumo de iones peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ )), al aumentar la acidez del medio disminuirá la pérdida de cromo del sustrato.

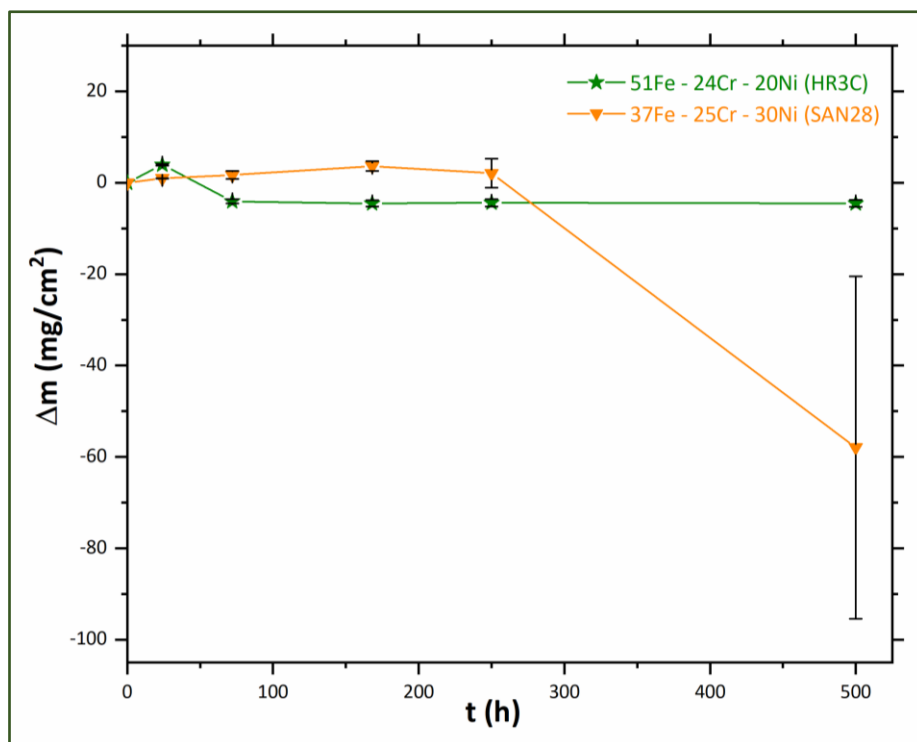
Este fenómeno se producirá igual independientemente de tipo de aleación inmersa en el ETCA. Sin embargo, en aquellas aleaciones donde la concentración de hierro es alta, la formación de la capa de  $\text{LiFeO}_2$  protectora limita la difusión del cromo al exterior, por lo que su disolución en los carbonatos está controlada por otro factor distinto de la acidez del medio. En el caso de los inconeles estudiados, donde la concentración de hierro es muy baja (inferior al 5%), este elemento



se consume rápidamente en forma de óxidos y no podrá dar lugar a una capa muy densa de  $\text{LiFeO}_2$ , porque lo que su efecto protector es mínimo.

Debido a este fallo catastrófico, el estudio completo, gravimétrico, microestructural y la identificación de los productos de corrosión a 700 °C se llevó a cabo únicamente para los aceros austeníticos 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28).

Aunque se muestran los resultados tanto del 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28), lo cierto es que este último también presentó una gran aceleración de la corrosión durante el ensayo a 700 °C. Como se ve en la *Figura 144*, después de las 250 h el Sanicro 28 sufre una caída catastrófica de masa, aunque como indica la barra de error, este comportamiento no es homogéneo en todas las probetas del acero ensayadas. Como se explicó durante el procedimiento experimental (ver *sección 5.2.3 Ensayos de corrosión: gravimetría*), el valor de pérdida de masa mostrado en la *Figura 144* se corresponde con la media de las distintas probeta ensayadas. En este caso concreto del Sanicro 28 tras 500 horas de exposición al ETCA a 700 °C, las tres probetas expuestas mostraron una gran dispersión en cuanto a la pérdida de masa registrada, siendo estas de  $-5 \text{ mg/cm}^2$ ,  $-78 \text{ mg/cm}^2$  y  $-53 \text{ mg/cm}^2$ . Esto se ve reflejado en la barra de error que cuantifica la desviación de los distintos valores de pérdida de masa con respecto al valor medio.



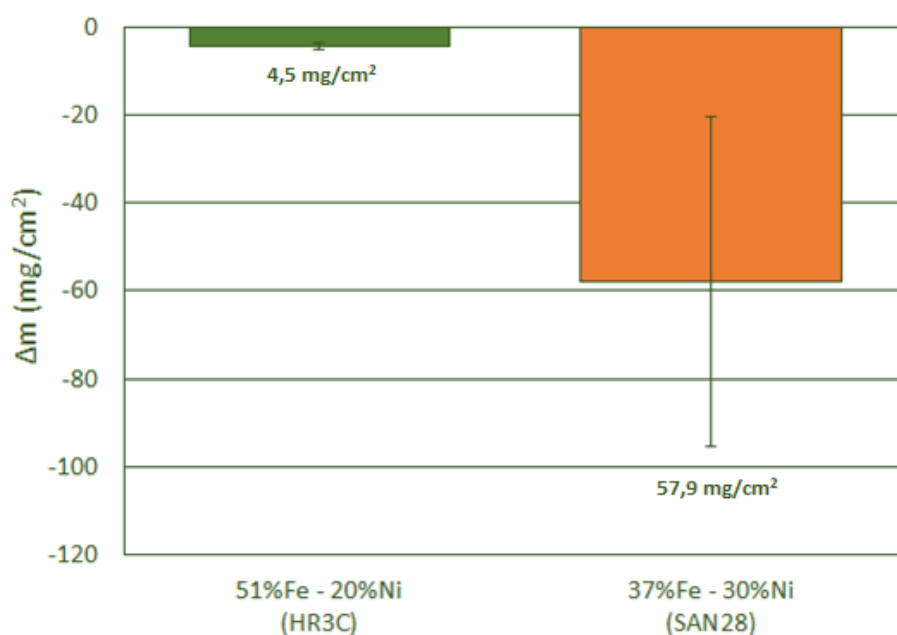
*Figura 144. Resultados gravimétricos de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28) tras 500 h en contacto con el ETCA a 700 °C.*

En la *Figura 145*, donde se representa la pérdida de masa de las dos aleaciones al final del ensayo, queda claro que el comportamiento gravimétrico del Sanicro 28 es más de diez veces peor que el que presenta el acero austenítico de mayor contenido en hierro.

En la *Tabla 31* se recogen los valores de tasa de corrosión gravimétrica estimados para los dos aceros. El Sanicro 28, con una tasa de corrosión de 1269  $\mu\text{m}/\text{año}$ , presenta el peor valor de las tres temperaturas estudiadas. La hipótesis para explicar este comportamiento sería la misma indicada para el fallo catastrófico de los inconeles, es decir, un aumento de la acidez del medio cuanto mayor es la temperatura, que limita la pérdida de cromo de la aleación en forma de cromatos.

Debido al mayor contenido en hierro del Sanicro 28 (37%), el efecto a 700 °C no es tan catastrófico con el observado en el Inconel 625 e Inconel 617. En este caso, la capa de  $\text{LiFeO}_2$  desarrollada proporciona una barrera que disminuye en cierta medida la difusión del cromo hasta la interfase con los carbonatos fundidos.

El HR3C tiene una tasa de corrosión gravimétrica de 58  $\mu\text{m}/\text{año}$ . Al contrario que el Sanicro 28, este acero muestra su mejor comportamiento a 700 °C frente a las temperaturas de 750 °C y 800 °C.



*Figura 145. Pérdida de masa acumulada de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28) tras 500 h en contacto con el ETCA a 700 °C.*

Según estos resultados, los cambios en la acidez de la mezcla de carbonatos fundidos no tendrían el impacto explicado en la corrosión del HR3C. En este caso, la concentración en hierro de

la aleación, superior al 50%, hace que la difusión del cromo a través de la capa protectora de óxidos mixtos ( $\text{LiFeO}_2$ ) sea la etapa limitante del proceso de disolución de este elemento.

700 °C					
Material	Código	$(\Delta m/s) \cdot 10^3$ (g/cm <sup>2</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	t (h)	TC (μm/año)
Sanicro 28	37Fe - 30Ni - 25Cr	100.3	8	500	1269
HR3C	51Fe - 20Ni - 23Cr	4.5	7.9	500	58

Tabla 31. Tasa de corrosión estimada de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28), tras 500 h en contacto con el ETCA a 700 °C.

El valor de tasa de corrosión gravimétrica estimado para el HR3C se encuentra bastante por debajo de las 100 μm definidas por algunos autores como tasa de corrosión límite en la tecnología termosolar [29]. De las 12 combinaciones [material – temperatura] estudiadas en esta sección de la tesis, este caso es el único en el que la tasa de corrosión estimada se encuentra en valores que podrían tenerse en consideración para su aplicación industrial.

#### 6.2.1.3.2. Análisis microestructural de la aleación 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28) y 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 700 °C

Siguiendo la estructura establecida en esta sección de la investigación, tras el análisis gravimétrico de los aceros, se procedió al estudio de su microestructura. Como ya se ha indicado, debido a lo catastrófico de su comportamiento, no fue posible analizar las aleaciones base níquel. Los resultados obtenidos para los dos aceros austeníticos, 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C) (*Figura 146 (a) y (b)*) y 37%Fe–25%Cr–30%Ni (SAN28) (*Figura 146 (c) y (d)*), se muestran a continuación.

El primer dato que podemos extraer de las micrografías de los dos aceros Fe-Cr-Ni son los espesores de capa afectada, que en el caso del 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C) (*Figura 146 (a)*) es de 15,7 μm. Este valor sigue la misma tendencia observada en la gravimetría y es el menor observado en este acero para las tres temperaturas de estudio. La capa de productos de corrosión tiene una apariencia irregular. En la parte superior se puede ver una zona que muestra muy poca adherencia y tiene fragmentos prácticamente separados del resto de la capa. Todo esto indica que en este caso también se producen delaminaciones y por ello el estudio gravimétrico muestra pérdidas de masa.

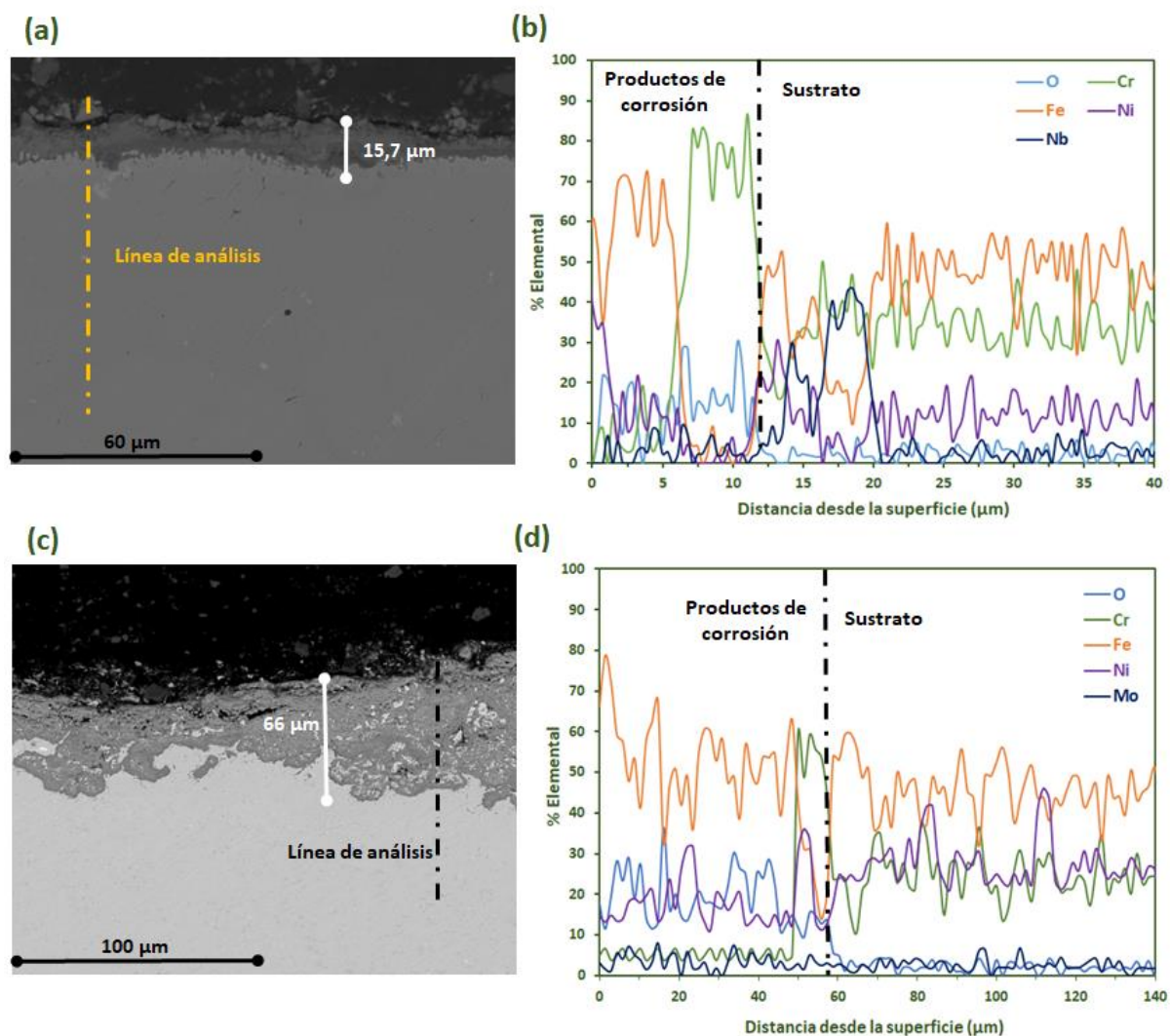


Figura 146. (a) Micrografía de la sección transversal del 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C) por SEM. Aumentos: x1000. (b) Análisis lineal de los elementos mayoritarios del 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C) por EDX. (c) Micrografía de la sección transversal del 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28) por SEM (x500) (d) Análisis lineal de los elementos mayoritarios del 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28) por EDX. Ambos tras inmersión de la aleación durante 500 h en ETCA a 700 °C.

En el Sanicro 28 (37%Fe -25%Cr-30%Ni) (Figura 146 (c)), la capa de productos de corrosión remanente alcanza una profundidad en el sustrato de 66 μm. Tanto el perfil interno como externo de esta capa es muy irregular. En la parte externa, interfase [productos de corrosión – carbonatos fundidos], las irregularidades provienen de las delaminaciones que se producen, lo cual está corroborado por las altas pérdidas gravimétricas. El perfil de avance de la corrosión hacia el interior del sustrato, se ve claramente que sigue los límites de grano, lo cual ya se había observado a mayores temperaturas (ver Figura 128 (a) y Figura 139 (a)).

Los análisis elementales de la sección transversal de los dos aceros muestran diferencias claras. En el HR3C (*Figura 146 (b)*), la capa de productos de corrosión está claramente dividida en dos zonas, una primera situada a continuación del sustrato sin afectar donde los productos de corrosión están formados casi exclusivamente por cromo y oxígeno y una segunda, la más externa donde el elemento principal es el hierro pero mantiene concentraciones de níquel similares a las del acero base. La distribución de ambas fases en porcentaje atómico es aproximadamente 50 – 50.

Según el análisis lineal por SEM-EDX, en la zona de productos de corrosión situada justo al sustrato se detecta únicamente cromo y oxígeno con pequeñas cantidades de los otros elementos del acero. Sin embargo, es importante destacar de nuevo la imposibilidad que tiene esta técnica para detectar el litio. Los resultados obtenidos hasta ahora indican que esa zona estará formada principalmente por  $\text{LiCrO}_2$ . Como ya se explicó, la formación de este compuesto se produce mediante dos etapas. Una primera en la que los iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) procedentes de los carbonatos alcanzan la zona de la interfase [sustrato – productos de corrosión] y comienzan a reaccionar con el cromo que está difundiendo desde el seno del sustrato sin afectar. En esta etapa se forma la cromia según la *Reacción 142*.



A continuación, comienzan a alcanzar esa zona los iones  $\text{Li}^+$  también procedentes del fundido. Inicialmente los iones de litio que van difundiendo reaccionan preferentemente con la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dando lugar al  $\text{LiFeO}_2$ , pero a medida que el hierro se va consumiendo en la parte más externa de la capa de productos de corrosión, los iones  $\text{Li}^+$  alcanzan la zona de la cromia y reaccionan según la *Reacción 143*.



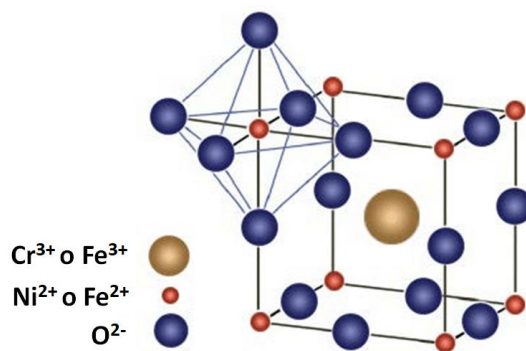
Esta capa rica en  $\text{LiCrO}_2$  es la principal responsable de la disminución en la corrosión del acero HR3C, ya que disminuye drásticamente tanto la difusión de los elementos del sustrato como la penetración de iones corrosivos desde el medio fundido.

En el Sanicro 28 (*Figura 146 (d)*), también se observan dos zonas. La que tiene alta concentración de cromo está pegada al sustrato y es muy estrecha, ocupando alrededor de 10  $\mu\text{m}$ . Esta zona tiene mayor cantidad de hierro y níquel que su equivalente en el HR3C. Esto posiblemente indica que no se forma el compuesto  $\text{LiCrO}_2$  protector sino espinelas Fe-Cr-Ni. Como ya se explicó, la formación de estas espinelas deriva de la reordenación de los átomos de los óxidos individuales de

estos elementos. Esto significa, que se formarán tanto la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), como la cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y el óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) según las reacciones globales *Reacción 133 – 135*.



Pero a medida que se forman se van reorganizando y dando lugar a la estructura de la espinela, similar a la mostrada en la *Figura 147*.



*Figura 147. Disposición de los átomos en la estructura cristalina de espinelas Fe – Cr – Ni.*

Como ya se indicó, y se puede ver en las *Reacción 133 – 135*, la formación de las espinelas mixtas involucra muchas cargas eléctricas por lo que actúan como una interfase de transporte de aniones y electrones. Este es el motivo de que no tengan carácter protector y la corrosión, que es un proceso electroquímico, se vea agravada en sistemas que desarrollan este tipo de óxidos.

Como se venía explicando, además de la zona rica en espinela Fe-Cr-Ni pegada al sustrato, en la capa de productos de corrosión del Sanicro 28 (*Figura 146 (d)*), se diferencia otra zona situada en la parte más externa y que está compuesta principalmente por hierro, níquel y oxígeno. Estos elementos, como se confirmará posteriormente mediante DRX, dan lugar a una red cristalina que mezcla el  $\text{NiO}$  y el  $\text{LiFeO}_2$ . Los perfiles de composición de hierro y níquel en el análisis lineal de la *Figura 146 (d)* indican claramente que el  $\text{LiFeO}_2$  es el compuesto mayoritario de la red, distribuyéndose esta en una proporción aproximada 70  $\text{LiFeO}_2$ : 30  $\text{NiO}$ .

A continuación, en la *Figura 148 (a) y (b)*, se muestran las micrografías superficiales de los dos aceros austeníticos, Sanicro 28 y HR3C, ensayados 500 horas a 700 °C. En ambos se han realizado análisis en distintos puntos de la superficie, cuyos resultados están indicados debajo de cada



micrografía. Las dos micrografías se han obtenido mediante el detector de electrones retrodispersados, por lo que la coloración similar a lo largo de toda la superficie analizada indica que existe homogeneidad en la composición.

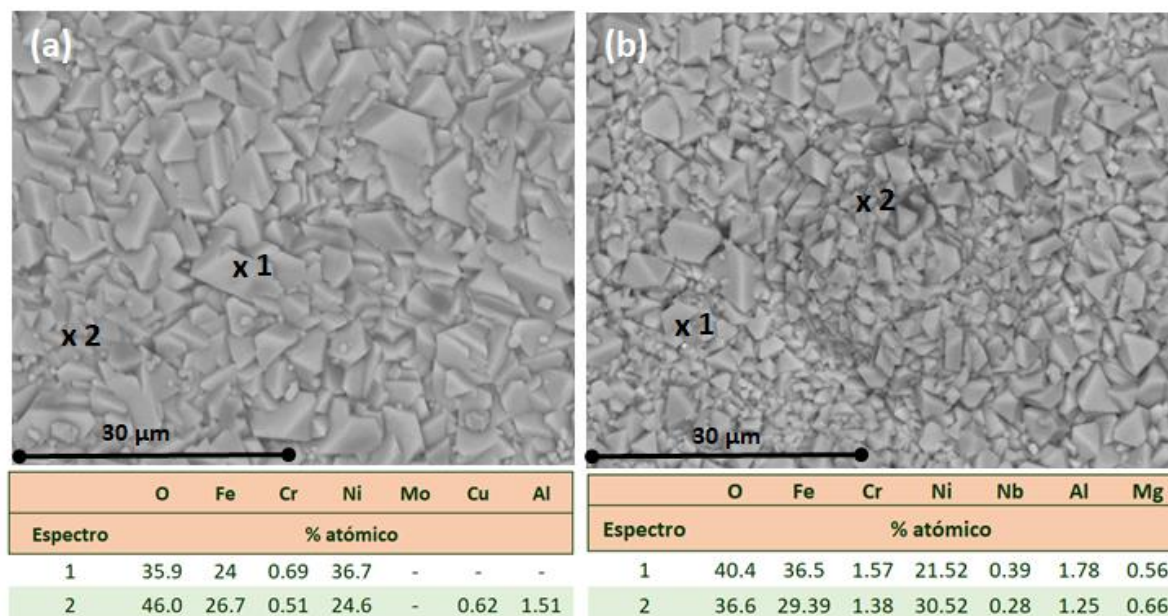


Figura 148. Micrografías superficiales y análisis elementales puntuales por SEM-EDX de las aleaciones (a) 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28) ( $\times 2000$ ) y (b) 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C) ( $\times 1000$ ) tras 500 h en contacto con el ETCA a 700 °C

La apariencia en ambos aceros, Sanicro 28 y HR3C, es muy similar, con cristales de pequeño tamaño y formas geométricas. Los análisis en el Sanicro 28 (*Espectro 1 y 2* de la [Figura 148 \(a\)](#)) muestran una concentración de hierro y níquel cercana a la del acero base, donde el oxígeno ha sustituido al cromo que prácticamente ha desaparecido disuelto en los carbonatos. Estos análisis no confirman la difusión del hierro hacia la superficie, ya que la concentración de este elemento es menor que la del sustrato.

Los análisis superficiales del HR3C muestran unos comportamientos similares (*Espectro 1 y 2* de la [Figura 148 \(b\)](#)). La concentración de cromo es mínima en la superficie, confirmando su disolución en el fundido en forma de cromatos. Por otro lado, la concentración de hierro es inferior a la del acero base y la de níquel ligeramente superior.

Estos resultados no son coherentes con los análisis lineales de la sección transversal mostrados anteriormente ([Figura 146 \(b\) y \(d\)](#)), donde se veía claramente el aumento en la concentración de hierro en la capa de productos de corrosión a medida que nos acercábamos a la superficie. Algo similar se observó en los resultados de los análisis superficiales de los materiales tras

500 horas a 750 °C. Igual que en ese caso, se supone que pueden haberse producido delaminaciones recientes en la zona de análisis, perdiéndose parte de la capa enriquecida en hierro y dejando al descubierto otras zonas inferiores con mayores contenidos de níquel.

Para determinar cómo están estructurados los distintos elementos analizados dentro de la capa de productos de corrosión, se llevó a cabo en análisis por difracción de rayos X.

#### 6.2.1.3.3. Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de los aceros Fe-Cr-Ni (HR3C y Sanicro 28) en contacto con el ETCA durante 500 horas a 700 °C

Los difractogramas del HR3C y el Sanicro 28 se han agrupado en la *Figura 149*, arriba y abajo respectivamente.

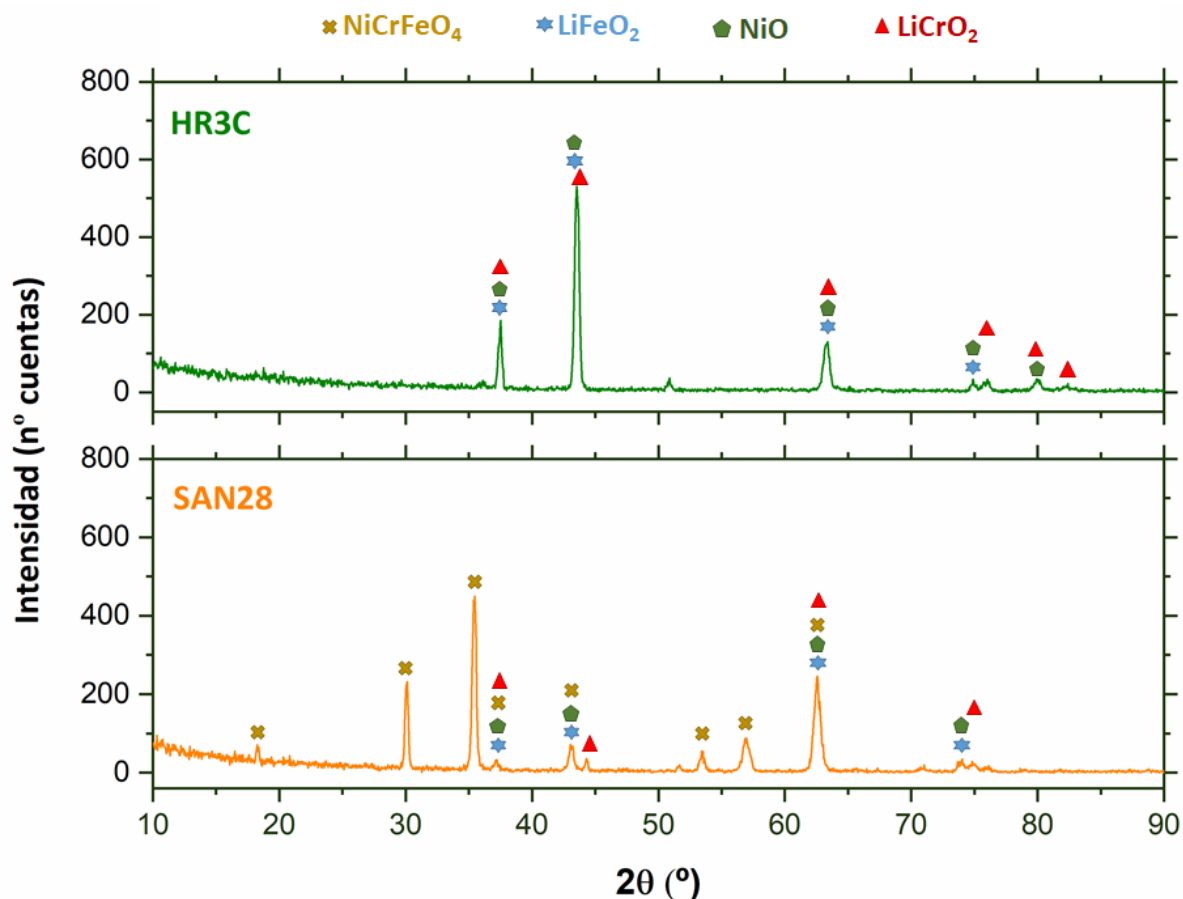


Figura 149. Resultados de la difracción de rayos X normal de las aleaciones 51%Fe–24%Cr–20%Ni (HR3C), 37%Fe–25%Cr–30%Ni (Sanicro 28) tras 500 h en contacto con el ETCA a 700 °C.

Como ya se había concluido a partir de los análisis lineales por EDX de los dos aceros (*Figura 146 (b) y (d)*), la espinela  $\text{NiFeCrO}_4$  sólo se forma en la aleación de menor contenido en hierro



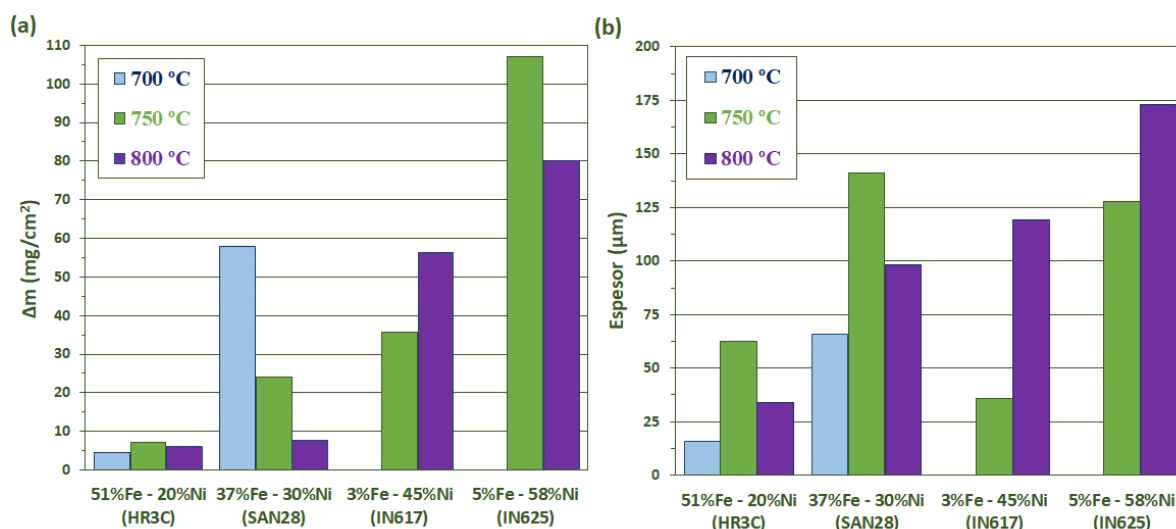
(37%Fe -25%Cr-30%Ni (Sanicro 28)) mientras que en el HR3C no se detecta. Si tenemos en cuenta este hecho, al observar el análisis lineal de la *Figura 146 (d)*, se puede ver que la espinela se forma a continuación de una capa fina de  $\text{LiCrO}_2$  situada justo en la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar]. A partir de la espinela hacia afuera, teniendo en cuenta los resultados de la *Figura 149*, la capa de productos de corrosión en el Sanicro 28 (37%Fe–25%Cr-30%Ni) es una mezcla de  $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{NiO}$ .

El análisis de DRX en el HR3C (51%Fe–24%Cr–20%Ni) indica que la capa de productos de corrosión está formada principalmente por tres compuestos:  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{LiCrO}_2$ . Igual que se ha hecho con el SAN28, se analiza la micrografía y el análisis lineal de las *Figura 146 (a)* y *Figura 146 (b)* teniendo en cuenta los resultados del difractograma. Con ello, se concluye que aproximadamente la mitad de la capa de productos de corrosión del HR3C está constituida por  $\text{LiCrO}_2$ . Esta capa se desarrolla a continuación del sustrato sin afectar y va creciendo hacia el interior a medida que difunden iones corrosivos ( $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ ) desde el ETCA y el cromo difunde desde el seno del sustrato. La otra mitad de la capa está formada por una red cristalina mixta de  $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{NiO}$ , con una proporción bastante superior del primero. El efecto protector que ejerce esta capa hace que el cromo que difunde desde el sustrato quede contenido y de esta manera vaya creciendo el  $\text{LiCrO}_2$ .

Aunque el mecanismo de reacción en ambos aceros es similar, la diferencia en su comportamiento deriva del menor contenido en hierro del Sanicro 28 frente al HR3C. Esto hace que la capa de productos de corrosión externa ( $\text{LiFeO}_2 + \text{NiO}$ ) tenga un menor contenido en óxido de hierro que es el que confiere un carácter más protector porque da lugar a una red cristalina más compacta que el  $\text{NiO}$ . Al reducir, en menor medida, la difusión de especies, aumenta la pérdida de cromo de la aleación y esto favorece la formación de la espinela frente a la formación  $\text{LiCrO}_2$ . Como ya se ha explicado anteriormente, el  $\text{LiCrO}_2$  da lugar a una capa densa altamente protectora mientras que la espinela tiene alta conductividad eléctrica y favorece la difusión de iones a través de ella. Todo ello resulta en la alta degradación del Sanicro 28 que lo imposibilita para ser considerado como material de construcción en la tecnología CSP.

#### 6.2.1.4. Discusión y conclusiones de la evaluación preliminar de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel en contacto con el ETCA durante 500 horas a 700 °C, 750 °C y 800 °C.

El objetivo del estudio preliminar de los aceros austeníticos Fe-Cr-Ni y aleaciones base níquel a distintas temperaturas era determinar, en primer lugar, qué tipo de aleaciones presenta mejor comportamiento en el ETCA y, en segundo, lugar definir la temperatura óptima de utilización del ETCA desde el punto de vista de la corrosión. Para ello, en este apartado se recogen de manera comparativa los resultados de pérdida de masa y espesor de la capa de productos de corrosión de las cuatro aleaciones evaluadas de manera preliminar. En la *Figura 150 (a) y (b)* se recogen ambos parámetros.



*Figura 150. (a) Pérdida de masa acumulada de las aleaciones 51%Fe -24%Cr-20%Ni (HR3C), 37%Fe -25%Cr-30%Ni (Sanicro 28), 3%Fe -23%Cr-45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe -24%Cr-58%Ni (Inconel 625). (b) Espesor de la capa de productos de corrosión de las aleaciones 51%Fe -24%Cr-20%Ni (HR3C), 37%Fe -25%Cr-30%Ni (Sanicro 28), 3%Fe -23%Cr-45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe -24%Cr-58%Ni (Inconel 625). Todas ellas tras 500 h en contacto con el ETCA a 700 °C, 750 °C y 800 °C.*

Los resultados del estudio preliminar de la corrosión han mostrado que las aleaciones base níquel tienen un comportamiento catastrófico en el ETCA a todas las temperaturas de ensayo. Según lo observado durante esta investigación, el óxido mixto  $\text{LiFeO}_2$  es la primera barrera protectora que se forma en todas las aleaciones cuando entran en contacto con los carbonatos fundidos. La red cristalina de  $\text{LiFeO}_2$  no evita por completo la difusión de especies hacia dentro y fuera del sustrato, pero sí la ralentiza dando tiempo a que se formen óxidos de cromo en la interfase [productos de

corrosión – sustrato]. Esta segunda capa de óxidos de cromo tiene un carácter protector mayor que el del  $\text{LiFeO}_2$ .

Según esto, la hipótesis que se considera en esta investigación es que las aleaciones base níquel estudiadas no tienen suficiente hierro en su composición para generar una capa de  $\text{LiFeO}_2$  que disminuya la difusión de especies a su través. De esta manera, las especies oxidantes profundizan hacia la interfase del sustrato sin afectar y no existe una barrera que minimice la difusión del cromo hacia el exterior donde se disuelve en forma de cromatos. La aleación, al empobrecerse en cromo en mayor medida, tarda más tiempo en formar una capa protectora ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{LiCrO}_2$ ) en la interfase del sustrato sin afectar.

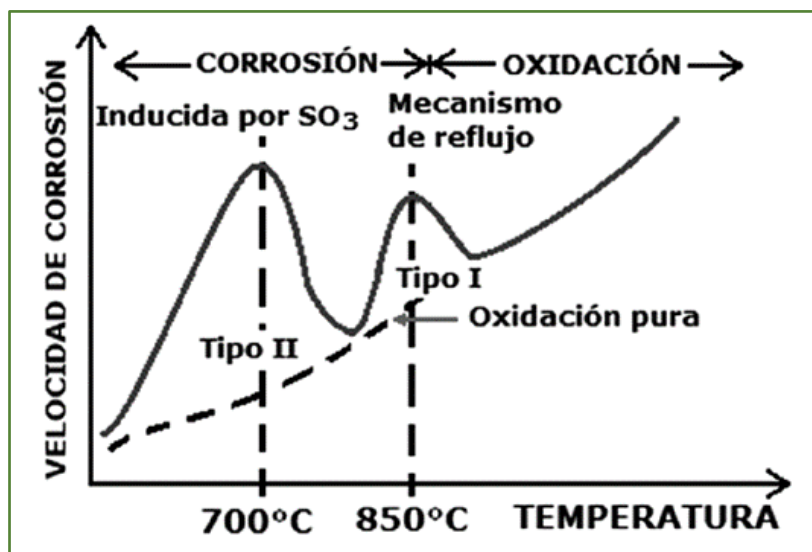
A esto hay que sumarle, que el níquel, que se encuentra en gran proporción, da lugar a óxido de níquel, el cual tiene un carácter protector muy reducido [155] y que incluso podría llegar a disolverse en los carbonatos fundidos [227]. Además, debido al bajo contenido en hierro, que difunde hacia afuera para dar lugar al  $\text{LiFeO}_2$ , y la difusión continua de cromo que solubiliza en el fundido, la capa de óxido de níquel da lugar a una estructura hueca. Esto propicia la entrada de especies corrosivas e incluso es probable que el fundido entre a través de los huecos alcanzando la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] y acelerando de manera catastrófica la corrosión. Los resultados observados en las dos aleaciones base níquel a 700 °C (ver *Figura 143*) son coherentes con esta última suposición.

Por ello, como primera conclusión de la evaluación preliminar, se afirma que los materiales seleccionados para trabajar con el ETCA en una futura tecnología termosolar, deben ser aceros austeníticos Fe-Cr-Ni y se deben descartar las aleaciones base níquel con porcentajes tan bajos de hierro como los estudiados en este caso (inferiores al 5%). Dentro de los aceros austeníticos, es posible concretar más, y en base a los resultados mostrados, afirmar que el contenido en hierro de los mismos debe encontrarse, al menos, alrededor del 50% en peso.

La segunda conclusión que extraemos a la vista de la *Figura 150* es que todas las aleaciones, excepto el 51%Fe-24%Cr-20%Ni (HR3C) sufren mayor corrosión a 700 °C que a 800 °C. Generalmente, la mayoría de los procesos de corrosión suelen aumentar su velocidad a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, existe un mecanismo de corrosión denominado corrosión en caliente que muestra un comportamiento similar al observado en el sistema de estudio de esta tesis.

La corrosión en caliente es un mecanismo que se definió en origen para explicar la corrosión en los sulfatos fundidos. Un caso concreto muy estudiado de la corrosión por sulfatos es la corrosión

que se produce en los equipos de combustión de combustibles con altas concentraciones de azufre. Las cenizas que se depositan en los elementos internos de las calderas están formadas principalmente por sulfatos de azufre, cloruros y en ocasiones vanadatos. En esta situación, el mecanismo de corrosión que se produce se divide en dos tipos dependiendo del rango de temperaturas. La *Figura 151* muestra la evolución de la velocidad de corrosión con la temperatura en este tipo de corrosión.



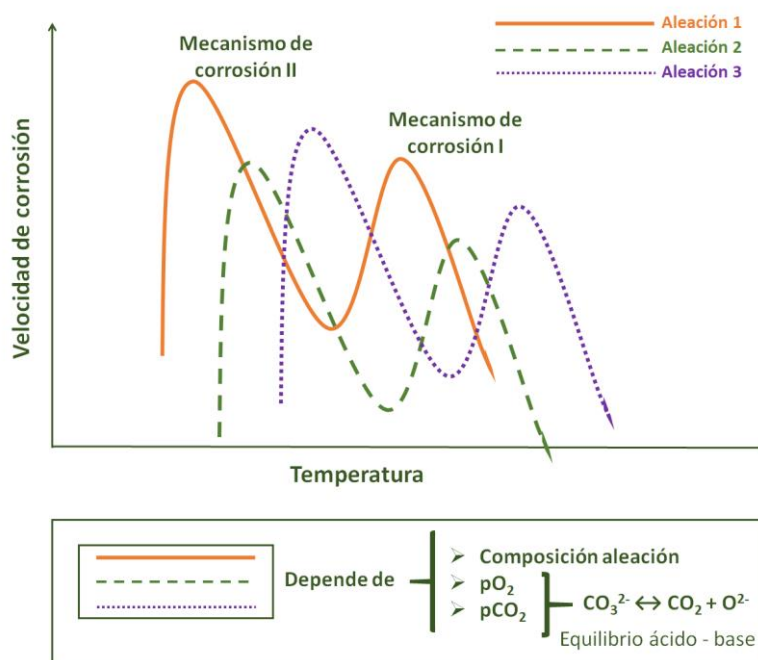
*Figura 151. Velocidad de corrosión en función de la temperatura en sulfatos fundidos. Corrosión en caliente. Fuente: [347]*

Como se puede ver, la **corrosión en caliente Tipo I** se produce a temperaturas entre los 750 °C y los 900 °C. A estas temperaturas, los depósitos de sales están completamente fundidos, y la corrosión avanza debido a la penetración de las especies de azufre en la aleación, generalmente dando lugar a sulfuros. A su vez, la reacción de los sulfatos con la aleación libera iones óxido ( $O^{2-}$ ) lo que intensifica la corrosión pudiéndose producir la disolución ácida o básica de los óxidos [348, 349].

La **corrosión en caliente Tipo II** se produce a temperaturas más bajas que la tipo I, y sin embargo es mucho más agresiva tal como indica la evolución de la velocidad de corrosión de la *Figura 151*. Generalmente se produce entre 650 °C y 800 °C, un rango de temperaturas en el que los depósitos de sulfatos no están totalmente en estado fundido. Los elementos de la aleación reaccionan inicialmente con los sulfatos y dan lugar a mezclas eutécticas cuyo punto de fusión se encuentra en ese rango de temperaturas. A partir de ese momento comienza a producirse la disolución selectiva de los óxidos. La corrosión suele ser localizada y resulta catastrófica a tiempos relativamente cortos. La morfología de los productos de corrosión formados depende de la

composición de la aleación y de las presiones parciales de  $\text{SO}_3$  y oxígeno ( $p\text{SO}_3$  y  $p\text{O}_2$ ) presentes en el medio [349].

A la vista de los resultados obtenidos para las cuatro aleaciones comerciales estudiadas, HR3C, Sanicro 28, Inconel 617 e Inconel 625, se considera que la corrosión en el ETCA podría seguir un mecanismo con la temperatura similar al de los sulfatos fundidos. En ese caso, la evolución de la velocidad de corrosión con la temperatura tendría una apariencia similar a la que se muestra en la *Figura 152*. Lo que indica esta figura es que, como en la corrosión en caliente, en función de la temperatura se producen dos mecanismos de corrosión. Pero, además, la temperatura a la que se producen, así como los valores de velocidad de corrosión dependen de la composición del material expuesto y de condiciones del medio tales como la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

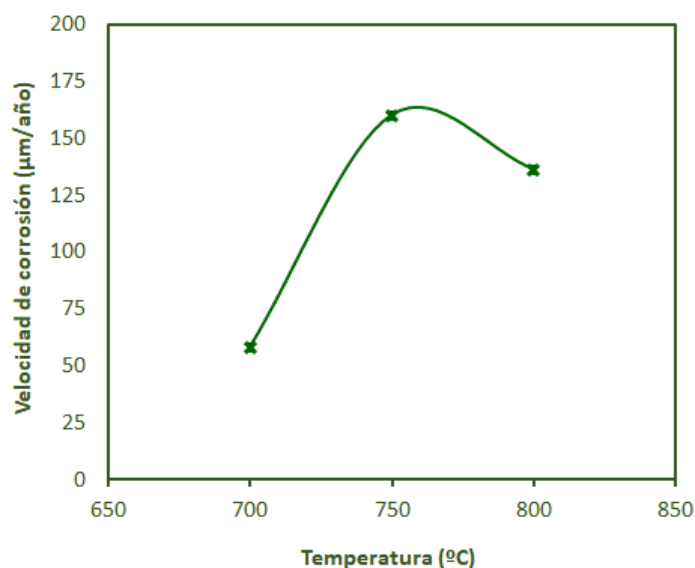


*Figura 152. Velocidad de corrosión en función de la temperatura en carbonatos fundidos. Mecanismo de corrosión “tipo corrosión en caliente”.*

La corrosión de los aceros en el ETCA sufre dos fenómenos, la oxidación y la disolución de los óxidos formados. La extensión y velocidad a la que se producen estas reacciones depende de la temperatura, pero también de la presión parcial de oxígeno, de  $\text{CO}_2$  y de la concentración de los distintos iones y especies presentes en la mezcla. No ha sido objeto de esta tesis determinar la evolución de los estos parámetros, pero en base a los resultados observados es posible establecer hipótesis acerca del mecanismo de corrosión y cómo puede estar influenciado por estas variables.

Para analizar la similitud entre la corrosión en sulfatos y en carbonatos, se han representado las tasas de corrosión (velocidad de corrosión) estimadas frente a la temperatura para los cuatro materiales estudiados.

En la *Figura 153*, se puede ver la evolución resultante para el acero inoxidable HR3C (51%Fe – 20%Ni-24%Cr).



*Figura 153. Velocidad de corrosión en función de la temperatura del acero inoxidable HR3C (51%Fe – 20%Ni-24%Cr) inmerso en el ETCA*

Teniendo en cuenta los resultados de la *Figura 153*, el acero HR3C sufre la mayor velocidad de corrosión a 750 °C. La corrosión del HR3C se puede dividir en dos procesos. El primero de ellos sería la formación de óxidos siguiendo las siguientes *Reacciones 136 - 140*:



Para simplificar las explicaciones, sólo se han tenido en cuenta las reacciones que involucran los elementos mayoritarios del acero.

El segundo fenómeno que contribuye a la corrosión del HR3C es la disolución selectiva de los óxidos formados, que en este caso se corresponde casi exclusivamente con la disolución de la cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) siguiendo la *Reacción 152*:

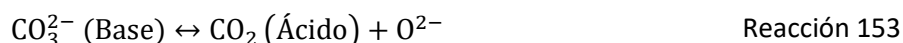


Esta etapa es la que tiene un mayor impacto en la velocidad de corrosión de la aleación, ya que supone una pérdida directa de material y un empobrecimiento del sustrato. Además, dado que el cromo se disuelve en el fundido, no se alcanza nunca un equilibrio por lo que, mientras que no haya nada que lo impida, el cromo seguirá difundiendo desde el seno de la aleación hasta consumirse.

Los resultados de la *Figura 153* parecen indicar que, en el HR3C, la disolución de la cromia en forma de cromatos está más favorecida a 750 °C que a 700 °C y 800 °C. El hecho de que la velocidad de la reacción aumente con la temperatura es el comportamiento esperado, ya que la cinética de las reacciones disminuye con la temperatura y también lo hace la velocidad de difusión de las especies.

El comportamiento a 800 °C indica que se está produciendo un cambio en algún parámetro distinto de la temperatura y que una de sus consecuencias es la ralentización en la disolución del cromo en el ETCA. Teniendo en cuenta que la composición de la aleación es la misma y que la atmósfera utilizada es aire (por lo que la presión parcial de oxígeno se mantendrá más o menos estable), la hipótesis planteada es que está variando la presión parcial de  $\text{CO}_2$ .

Durante esta investigación no ha sido posible la monitorización de la composición de la atmósfera gaseosa durante los ensayos, sin embargo, se han encontrado numerosas referencias acerca de la influencia el equilibrio ácido – base de los carbonatos en los procesos de corrosión [130, 136, 138]. El equilibrio, como se puede ver en la *Reacción 153*, estará gobernado por la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y la concentración de iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) en el fundido.



Las reacciones en el seno del ETCA que impactan en este equilibrio son principalmente, la incorporación del oxígeno al fundido mediante la *Reacción 154* y la degradación de los carbonatos (*Reacción 155*) [130]:





Como ya explicó en la sección *2.6.2 Mecanismo de corrosión en carbonatos fundidos*, en el ETCA, la reacción del oxígeno con los carbonatos se produce preferentemente dando lugar a iones peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ), lo que implica la disolución básica de los óxidos [137]. Estos iones peróxido son, a su vez, la fuente principal de iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) del medio (*Reacción 156*).



La reacción de degradación de los carbonatos (*Reacción 155*) se va produciendo en mayor medida cuanto mayor es la temperatura del medio de reacción. Esta degradación implica la generación de  $\text{CO}_2$  en el medio, lo que hará que la reacción entre el oxígeno de la atmósfera y los carbonatos (*Reacción 154*) se desplace a la izquierda, liberándose menos ion peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ). Como ya se ha explicado, la disolución básica de los óxidos se asocia a la presencia del ion peróxido por lo que una reducción de su concentración podría traducirse en una menor disolución de cromatos en el fundido.

En conclusión, la hipótesis propuesta implicaría que cuando la temperatura del sistema HR3C – ETCA supera los 750 °C, la degradación de los carbonatos empieza a ser relevante y provoca un aumento de la presión parcial del  $\text{CO}_2$  en el medio. Ante el aumento de la acidez, se reduce la disolución básica de los óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) disminuyendo de esta manera la velocidad de corrosión del acero inoxidable.

Esta hipótesis es válida para todos los materiales ensayados, pero hay que tener en cuenta que la composición de la aleación y por tanto los productos de corrosión formados y solubilizados en el ETCA tiene también un impacto muy importante en el equilibrio del sistema. Es importante tener en cuenta, que sólo podemos establecer hipótesis para el comportamiento del sistema en el rango de temperaturas estudiado (700 – 800 °C).

La evolución de la velocidad de la corrosión con la temperatura para el Sanicro 28 (37%Fe–25%Cr–30%Ni) se muestra en la *Figura 154*, donde, tal como habíamos visto, este acero tiene su velocidad de corrosión máxima a 700 °C (dentro del rango de temperaturas estudiado). Según la hipótesis planteada, esto significaría que a partir de 700 °C comenzaría a aumentar la acidez de la mezcla y se reduce la pérdida de cromo en forma de cromatos del Sanicro 28.



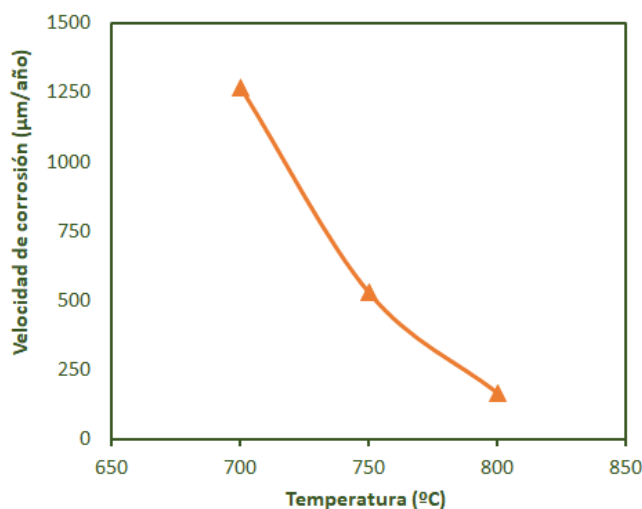


Figura 154. Velocidad de corrosión en función de la temperatura del acero inoxidable Sanicro 28 (37%Fe–25%Cr–30%Ni) inmerso en el ETCA

Cuando hacemos este mismo análisis para las aleaciones base níquel, Inconel 617 e Inconel 625, (Figura 155 (a) y (b) respectivamente) la evolución observada en los dos es similar. Igual que ocurre con el Sanicro 28, a 700  $^{\circ}\text{C}$  la velocidad de corrosión de estos materiales es máxima. En este caso, debido a la composición pobre en hierro, el grado de corrosión alcanzado supone el fallo catastrófico de ambas aleaciones.

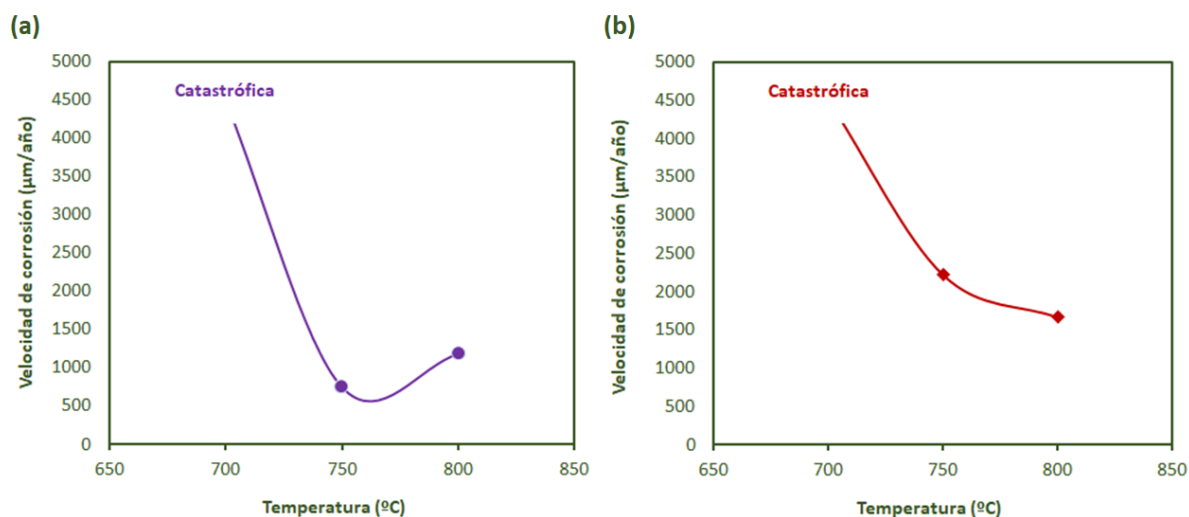


Figura 155. Velocidad de corrosión en función de la temperatura de las aleaciones base níquel 3%Fe–24%Cr–45%Ni (Inconel 617) y 5%Fe–23%Cr–58%Ni (Inconel 625) inmersas en el ETCA

Los resultados obtenidos de la evolución de la corrosión con la temperatura han puesto de manifiesto que para entender y confirmar el mecanismo de corrosión de los materiales de

construcción en el ETCA sería necesario monitorizar más parámetros del sistema que los que se han tenido en cuenta. Los más críticos serían la acidez/basicidad del medio, la presión parcial de oxígeno, dióxido de carbono y la concentración de iones óxido y peróxido. Las futuras líneas de estudio del ETCA estarán centradas en cuantificar el impacto de la temperatura en la acidez del medio y su efecto final en la corrosividad del ETCA.

El rango de temperaturas estudiado (700 °C – 800 °C) no ha permitido confirmar el comportamiento de “doble chepa” perfectamente conocido en la corrosión en caliente en sulfatos fundidos, aunque en los resultados del Inconel 617 parece intuirse (*Figura 155 (a)*). Se considera interesante, como línea de investigación futura, profundizar en el estudio de rango de temperatura mayores para comprender mejor la evolución del mecanismo de reacción en el ETCA.

### 6.2.2. Estudio de corrosión de larga duración de aceros Fe-Cr-Ni en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos

Los resultados del estudio preliminar de la corrosión desarrollado en la sección anterior mostraron que las aleaciones base níquel tienen un comportamiento catastrófico en el eutéctico ternario de carbonatos fundidos. Por ello, en esta fase de la investigación se decidió descartar este tipo de aleaciones y centrarla en los aceros austeníticos Fe – Cr – Ni.

De los dos aceros austeníticos estudiados, el que mejor comportamiento ha mostrado ha sido el HR3C (51%Fe – 24%Cr – 20%Ni) con un mayor contenido de hierro y menos níquel que el segundo austenítico estudiado (Sanicro 28 (37%Fe – 25%Cr – 30%Ni)). En base a los resultados obtenidos se le seleccionó para llevar su estudio de resistencia a la corrosión durante tiempos más largos.

Las conclusiones obtenidas del estudio preliminar indican que el comportamiento frente a la corrosión mejoraba cuanto mayor era el contenido el hierro. Por ello, partiendo del HR3C, que tiene una composición de los macroaleantes de 51%Fe – 24%Cr – 20%Ni, se han seleccionado otros aceros inoxidables comerciales con menor contenido en níquel y mayor contenido de hierro. También se ha estudiado cómo afecta un menor contenido de cromo en la corrosión en el ETCA. En la *Tabla 32* se indican los aceros comerciales estudiados, así como la codificación relativa a su composición de hierro, níquel y cromo.

*Tabla 32. Codificación de los aceros comerciales estudiados en los ensayos de corrosión de larga duración*

Aleación	Código Fe-Cr-Ni
HR3C	51Fe - 20Ni - 25Cr
310	54Fe - 19Ni - 25Cr
316L	65Fe - 13Ni - 17Cr
321	68Fe - 10Ni - 18Cr
347	70Fe - 9Ni - 18Cr

La mayor resistencia a la corrosión del acero HR3C se observó para una temperatura de 700 °C, sólo a esta temperatura los valores estimados de tasa de corrosión se encontraban dentro de los límites estimados en la tecnología termosolar [29]. Por ello, 700 °C es la temperatura que se ha tomado como referencia para llevar a cabo los ensayos de corrosión de larga duración. La duración de los mismos se fijó en 2000 horas.

### 6.2.2.1. Estudio de larga duración de la corrosión de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C

En una primera etapa se llevaron a cabo los estudios de corrosión sobre los aceros HR3C y 310. Este último se utiliza comercialmente en las pilas de combustible de carbonatos fundidos y existen diversos estudios de su comportamiento frente a la corrosión en este medio. Por tanto, a priori se considera que puede ser un buen candidato para ser utilizada con el ETCA. Sin embargo, por las características y condiciones de operación de las pilas de combustible, los estudios se limitan casi exclusivamente a la mezcla binaria 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , a una temperatura máxima de 650 °C y en una atmósfera con alta concentración de  $\text{CO}_2$  (generalmente por encima del 20%) [130, 131, 147, 150, 153, 228, 230, 270].

En esta investigación, enfocada a la tecnología termosolar, las condiciones de operación difieren considerablemente de las indicadas, tanto en la temperatura como en la mezcla de carbonatos utilizada y la atmósfera. Por ello, se considera de gran interés confirmar si el comportamiento que muestra el acero 310 en las pilas de combustible podría extenderse a las plantas de torre que integran el ETCA como fluido.

Por otro lado, como ya se explicó (ver *sección 3.4 Materiales de construcción para plantas termosolares de nueva generación*), el acero HR3C es una aleación producida a partir del 310. Se considera interesante el estudio conjunto de estos dos aceros de cara a identificar si las variaciones introducidas en el diseño del HR3C (principalmente adición de Nb y N como microaleantes frente al molibdeno del 310) suponen una mejora en su comportamiento en carbonatos fundidos.

En la *Tabla 33* se recoge la composición química (% en peso) de ambos aceros.

Tabla 33. Composición química (% en peso) de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr)

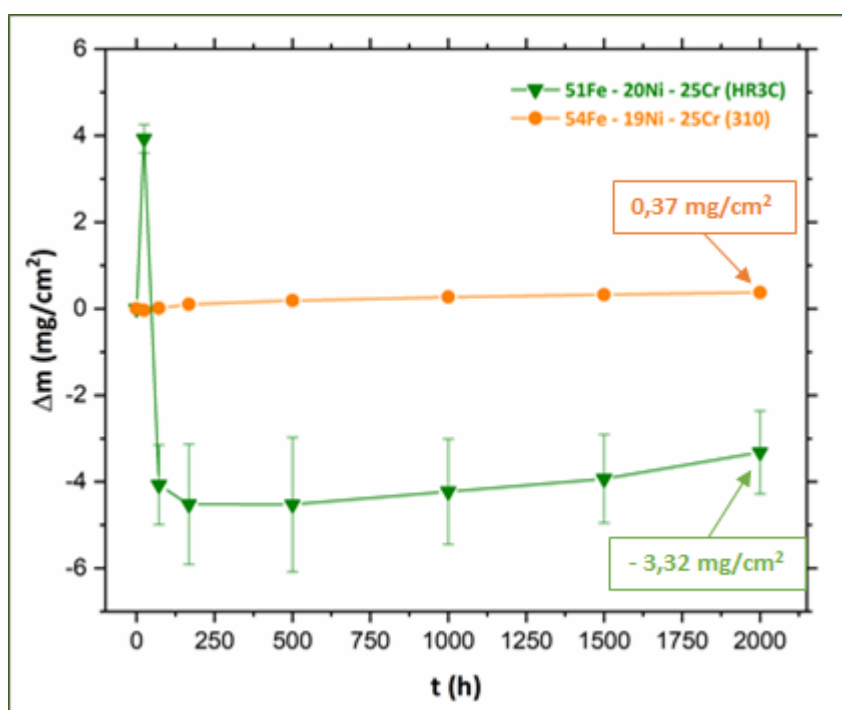
Aceros	Código Fe-Cr-Ni	Composición (%peso)										
		C	Si	Mn	P	S	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb	N
HR3C	51Fe - 20Ni - 25Cr	0.1	1	2	0.05	0.03	51.2	20.5	24.5	-	0.4	0.25
310	54Fe - 19Ni - 25Cr	0.04	0.5	1.5	0.02	0.0006	53.5	19	25	0.4	-	-

En los ensayos de larga duración, los aceros se han mantenido inmersos en el ETCA a 700 °C durante 2000 horas. El registro gravimétrico se llevó a cabo a las 24 h, 72 h, 250 h, 500 h, 1000 h,

1500 h y 2000 h. El análisis microestructural y la identificación de los compuestos cristalinos de las capas de productos de corrosión se realizó a mitad de ensayo (1000 h) y al final del mismo (2000 h).

#### 6.2.2.1.1. Análisis gravimétrico de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C

La *Figura 156* muestra los resultados del estudio gravimétrico de los dos aceros, HR3C y 310. Las curvas gravimétricas indican un mejor comportamiento del acero 310 frente al HR3C. Como se puede ver, el primero prácticamente no muestra variación de peso a lo largo de las 2000 horas.



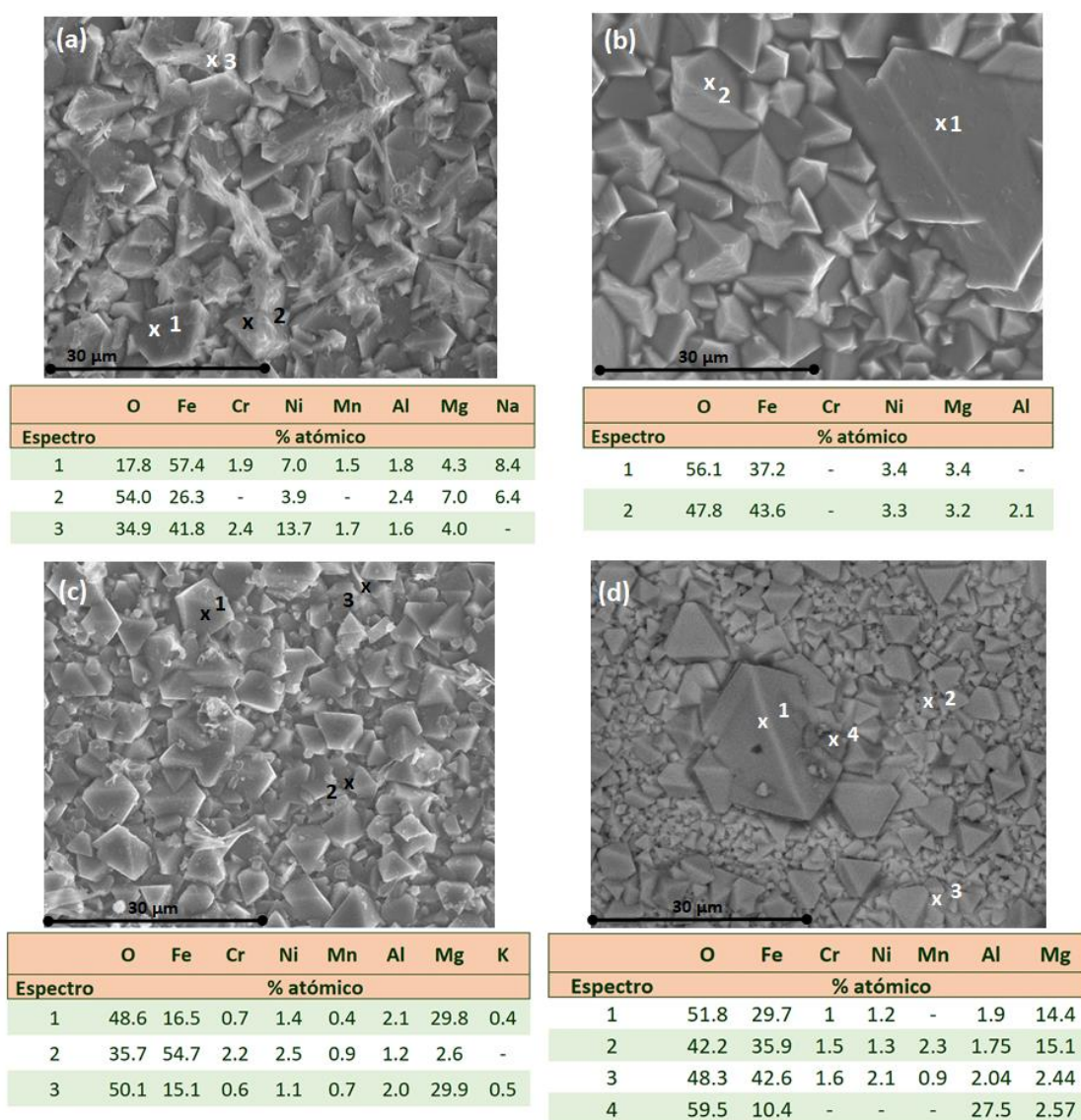
*Figura 156. Resultados gravimétricos de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) tras 2000 h en contacto con el ETCA a 700 °C.*

El HR3C, por el contrario, muestra pérdida de masa tras las primeras 24 horas de ensayo. Estos resultados permiten ver la evolución del HR3C tras las 500 horas estudiadas durante la evaluación preliminar (ver *Figura 145*). Tras ese tiempo inicial, el comportamiento de este acero cambia ligeramente, ya que abandona la tendencia de pérdida de masa y durante las siguientes 1500 horas de ensayo se registra una leve, pero continua, ganancia de masa. Esto puede ser debido a dos hechos: se están produciendo menos delaminaciones de la capa de óxidos y/o se está limitando la disolución de óxidos en el ETCA, que como se explicó previamente serían principalmente óxidos de

cromo. Cualquiera de los dos hechos tiene como origen la formación de una capa de óxidos más densa y protectora que da lugar a la curva gravimétrica estable que se observa en la *Figura 156*.

#### 6.2.2.1.2. Análisis microestructural de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C

Se analizó la microestructura superficial de las dos aleaciones, HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr), tras 1000 horas y 2000 horas de ensayo. Los resultados se muestran en la *Figura 157*.



*Figura 157. Micrografías superficiales y análisis elementales puntuales por SEM-EDX de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) inmersos en el ETCA a 700 °C durante: (a) HR3C- 1000 horas (x2000); (b) HR3C – 2000 h (x2000); (c) 310 – 1000 h (x2000) y (d) 310 – 2000 h (x2000).*

Como se puede ver, tras 1000 horas de ensayo, el aspecto superficial de ambos aceros es muy similar. Se pueden ver cristales de distintos tamaños que cubren la superficie. Los análisis puntuales realizados, y cuyos resultados están también recogidos en la *Figura 157* muestran que la composición es también muy similar. Si observamos por ejemplo el *Espectro 2* en todas las micrografías, el cromo y el níquel aparece en concentraciones muy bajas, mientras que los elementos principales son el hierro y el oxígeno. Esto, vistos los resultados anteriores, confirmaría que la parte más externa de la capa corroída está formada por  $\text{LiFeO}_2$  procedente probablemente de la litiación de la hematita según la *Figura 146*.



El cromo detectado, puede encontrarse en forma de cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) o bien si está ya ha sido atacada según la *Reacción 158*, constituir cromatos solubles.



En este último caso, el cromo no se encontraría ya formando parte de la capa de productos de corrosión, si no que los cromatos habrían quedado solidificados en la superficie del acero al enfriarse tras salir de la sal.

Llama la atención la presencia de manganeso, que es uno de los microaleantes de los aceros y que no había sido detectado durante la evaluación preliminar lo que indica que su difusión a través del sustrato y los productos de corrosión es lenta. Su presencia en la parte más externa de la capa de óxidos indica que difunde desde el seno del sustrato. Biedenkopf et al. estudiaron el comportamiento de este aleante en contacto con carbonatos fundidos a 650 °C. Concluyeron que cuando el manganeso se encuentra por debajo del 10%, difunde y se disuelve en la red de  $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{NiO}$ , pero a medida que transcurre el tiempo sigue difundiendo hacia la superficie donde reacciona con los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  dando lugar a óxidos mixtos de manganeso y litio según las *Reacciones 148 y 149* [147, 154].





Si comparamos la superficie de los dos aceros al final del ensayo (2000 horas) se observan diferencias especialmente en cuanto al tamaño de los cristales. En el caso del HR3C los cristales son más grandes que en el 310. Los cristales de mayor tamaño favorecen la existencia de mayores espacios intergranulares que las estructuras cristalinas de menor tamaño, lo que favorece la difusión de especies a través de ellas. Los *Espectros 1 y 2 Figura 157 (b)* del HR3C muestran un mayor contenido en níquel que en el 310 (*Espectros 1 y 2 Figura 157 (d)*). Este elemento se encuentra en forma de NiO en una red cristalina principalmente formada por óxidos de hierro, por lo que una mayor proporción del mismo puede distorsionar la red cristalina haciendo aumentar el tamaño de los cristales (ver *Figura 157 (b) y Figura 157 (d)*).

El aspecto de los aceros tras 1000 horas muestra formaciones filamentosas que parecen encontrarse depositadas sobre la superficie más que formando parte de la misma. Los análisis detectan restos de sodio y potasio, por lo que es probable que esas formaciones sean restos de carbonatos alcalinos. El hecho de que a 2000 horas no se observen probablemente sea debido a que a bajos tiempos de ensayo la estructura superficial es más irregular lo que facilita la adherencia de los carbonatos.

Los análisis superficiales de ambos aceros muestran también la presencia de impurezas de la sal (magnesio y aluminio) formando parte de los productos de corrosión tanto a 1000 horas (*Espectros 1, 2 y 3 Figura 157 (a) y Figura 157 (c)*) como a 2000 horas de ensayo (*Espectros 1 y 2 Figura 157 (b) y Espectros 1 - 4 Figura 157 (d)*). Como ya se explicó, el magnesio se encuentra en los carbonatos en forma de  $\text{MgCO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  y se descompone sobre la superficie de los aceros dando lugar a MgO siguiendo la *Reacción 161* y liberando dióxido de carbono al medio.



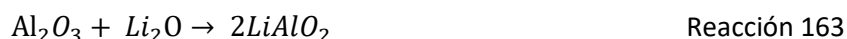
El MgO es la especie que es el que reacciona con la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dando lugar a la espinela de la *Reacción 162* [161, 164, 165].



En el caso del aluminio, los resultados de los análisis muestran que se encuentra formando parte de óxidos cristalinos con alto contenido en hierro y probablemente en litio (aunque éste no pueda ser detectado mediante SEM-EDX). A lo largo de esta investigación se ha encontrado el aluminio otras ocasiones, sin embargo, se observaba que estaba formando parte de óxidos superpuestos a la superficie de los materiales sin que se vieran señales claras su reacción con



elementos de las aleaciones. Sin embargo en este caso, tanto la apariencia como el análisis de los cristales grandes (ver por ejemplo *Espectro 1* en *Figura 157 (a), (b), (c) y (d)*) muestra una concentración de aluminio de aproximadamente el 2% atómico. La apariencia de los cristales, con una geometría bien formada y sin que se observen residuos superficiales, indica que el aluminio se encuentra formando parte de la estructura cristalina. Agüero et al. han investigado el comportamiento de recubrimientos de aluminio en carbonatos fundidos. Encuentra que el aluminio en carbonatos fundidos con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  reacciona inmediatamente para dar  $\text{LiAlO}_2$  según la *Reacción 163* [158, 171, 172].



Esta reacción entre el litio y aluminio, que se encuentran en la superficie del acero, es mucho más rápida que la del aluminio con los elementos de la aleación (hierro, níquel, etc.) que requieren un tiempo para difundir hasta la interfase con el fundido. En ningún caso detectan óxidos mixtos de Al y Fe, lo cual, es probablemente debido a que el recubrimiento ejerce un alto poder protector, reaccionando con el fundido y evitando la difusión de los elementos del acero hasta la interfase. Dao et al. que estudian la corrosión de aleaciones base hierro y base níquel en sales ricas en aluminio ( $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a 700 °C tampoco identifican óxidos que involucren aluminio junto con elementos de las aleaciones [173, 174]. Por el contrario, Zhongliang et al. que estudian la corrosión del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en contacto con  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ , sí corroboran la formación de especies mixtas oxidadas de Al-Fe y Al-Ni, acordes con los resultados observados en esta investigación [175].

Con el fin de determinar el espesor de corrosión, se analizó mediante SEM la sección transversal de los aceros de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr). Los resultados se recogen en la *Figura 158*.

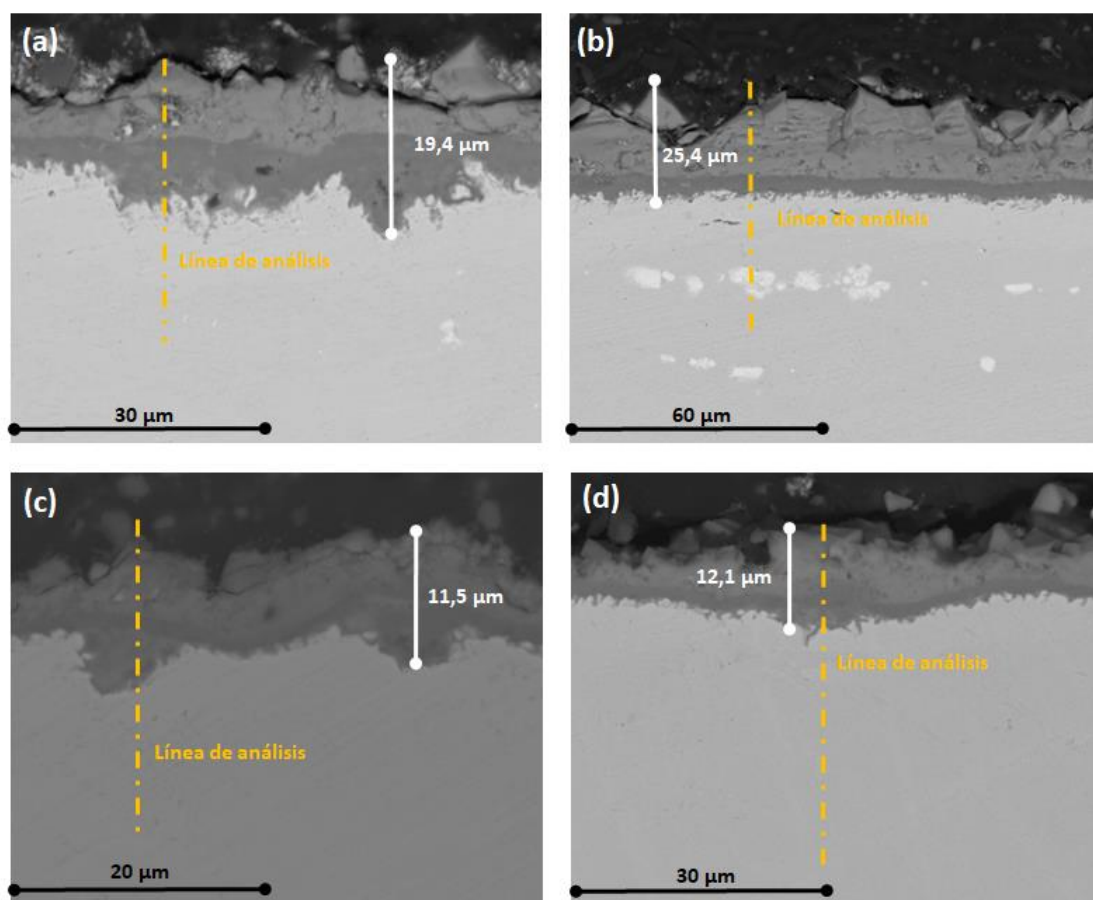


Figura 158. Micrografías de la sección transversal por SEM-EDX de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) inmersos en el ETCA a 700 °C durante: (a) HR3C- 1000 horas (x2000); (b) HR3C – 2000 h (x1000); (c) 310 – 1000 h (3000) y (d) 310 – 2000 h (x2000).

El espesor de la capa de productos de corrosión sigue la evolución esperada en ambos aceros, siendo mayor a medida que transcurre el tiempo de ensayo. Este crecimiento es más acusado en el caso del HR3C que en el 310.

La capa de productos de corrosión, como ya ocurría en las aleaciones estudiadas en la evaluación preliminar, presenta dos zonas. Una de color más claro en la parte externa y una zona de tonalidad oscura justo a continuación del sustrato sin afectar. Como ya se explicó, las micrografías están tomadas con el detector de electrones retrodispersados, por lo que esta diferencia de colores pone en relieve la diferencia de composición de las zonas, siendo las zonas más claras ricas en elementos más pesados que las oscuras. Anteriormente ya se identificó, que la franja oscura se corresponde con una concentración de cromo en forma de óxido  $\text{LiCrO}_2$ , mientras que la parte más clara estaba compuesta principalmente por  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{NiO}$  y espinelas de Fe-Cr-Ni, con otros elementos en disolución.

Como se ha venido destacando en esta investigación, tanto la formación del  $\text{LiCrO}_2$  y el  $\text{LiFeO}_2$ , como la de las espinelas Fe – Cr – Ni, conlleva una etapa previa de oxidación dando lugar a los óxidos de cada elemento. Esto se ve de manera clara en las *Reacciones 153 - 154*:



Como se ha explicado previamente en esta tesis, la formación de las espinelas Fe – Cr – Ni, en sus múltiples formas ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , etc.) resulta de la reordenación de los átomos presentes en los óxidos de hierro, níquel (NiO) y cromo.

En el HR3C, como ya se observó durante la evaluación preliminar, el niobio difunde de la aleación y tiende a concentrarse en aglomerados en el seno del sustrato, en las zonas cercanas a la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar]. El niobio se añade a las aleaciones para disminuir la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano, sin embargo, en las condiciones de ensayo, los resultados muestran que este elemento no está ejerciendo un efecto positivo y por el contrario está dejando debilitados los límites de grano haciendo a la aleación más sensible a la corrosión intergranular.

Tanto en el acero HR3C como en el 310, se observa que las capas de productos de corrosión se van volviendo más compactas y densas a medida que transcurre el ensayo, por lo que la degradación de ambas aleaciones se ralentiza al reducirse la difusión de especies a través de ellas. Sin embargo, esta no se elimina por completo ya que en todos los casos se observan signos de penetración de la corrosión en la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] que van avanzando hacia el interior del acero, aparentemente siguiendo los límites de grano.

Con el fin de determinar la composición y distribución de elementos en la capa de productos de corrosión, se analizó mediante SEM la sección transversal de los aceros de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr). Los resultados se recogen en la *Figura 159* y corroboran lo observado en las micrografías de la *Figura 158*, en las que se indicaba que a mayores de tiempos de ensayo, la zona de productos de corrosión rica en cromo se va haciendo más estrecha y más compacta.

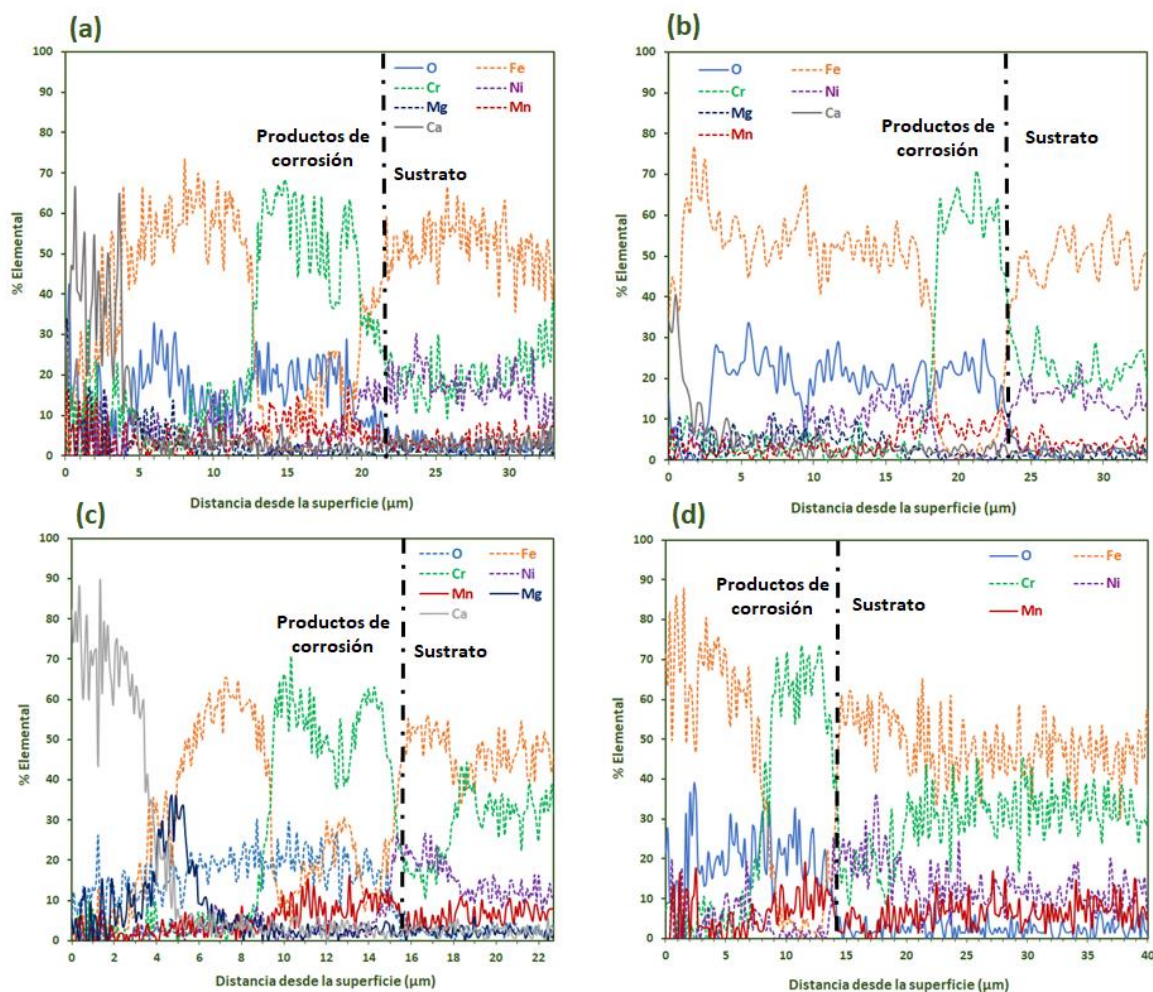


Figura 159. Análisis elemental lineal por SEM-EDX de la sección transversal de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) inmersos en el ETCA a 700 °C durante: (a) HR3C- 1000 horas; (b) HR3C – 2000 h; (c) 310 – 1000 h y (d) 310 – 2000 h.

Esto es debido a que inicialmente, el cromo difunde desde el sustrato y va dando lugar a espinelas Fe-Cr-Ni hasta que llega a la interfase donde forma óxidos que son disueltos en el ETCA. A medida que transcurre el tiempo, los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  procedentes del fundido, alcanzan zonas más internas del sustrato y reaccionan con el cromo dando lugar a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que reacciona con el litio dando  $\text{LiCrO}_2$ , ambos óxidos compactos muy protectores.

Una vez que esto ocurre, la difusión del cromo y el resto de aleantes del acero, hacia el exterior se dificulta. El cromo queda concentrado en forma de óxidos en la interfase y se reducen las espinelas Fe-Cr-Ni que favorecen la difusión de cationes metálicos a través de ellas. El crecimiento de la capa de óxidos que se observa es debido a la formación de óxidos de hierro, lo que indica que

este elemento sigue difundiendo, aunque lentamente desde el sustrato, mientras que la difusión de cromo y níquel queda prácticamente inhibida.

Los resultados de los análisis lineales, muestran el impacto de otra de las impurezas de los carbonatos, el calcio, que no se había observado hasta ahora y que no se había detectado en los análisis llevados a cabo en la superficie corroída de los aceros. En todos los casos, excepto en el 310 a 2000 horas, se puede ver una gran acumulación de compuestos de calcio en la superficie, que alcanza espesores superiores a las 3  $\mu\text{m}$ . Aunque es posible la formación de óxidos mixtos de calcio – hierro ( $\text{CaFeO}_2$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), los estudios llevados a cabo por Fernández y Pérez [161, 169, 350] muestran que, generalmente, este compuesto se encuentra depositado sobre la superficie de los aceros en forma de carbonatos de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) o sulfatos de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) cuando la concentración de sulfatos de las sales es lo bastante elevada.

En este caso, igual que en los análisis superficiales (ver *Figura 157*) se puede ver que el magnesio presente en los carbonatos como impureza, forma parte de la capa de productos de corrosión. Especialmente en el caso del acero 310 a 1000 horas (*Figura 157 (c)*), se puede ver que el magnesio ha difundido desde la interfase [ETCA – productos de corrosión] y se encuentra completamente integrado en la capa corroída formando, probablemente, óxidos mixtos de hierro – magnesio ( $\text{MgFeO}_2$ ).

#### 6.2.2.1.3. Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C

Los dos aceros HR3C y 310 fueron estudiados mediante DRX después de 1000 horas y 2000 horas de ensayo. Los difractogramas obtenidos a los dos tiempos de exposición al ETCA fueron prácticamente iguales, por lo que con objeto de comparar los dos aceros, en la *Figura 160* se presentan únicamente los resultados obtenidos al final del ensayo (2000 horas).

Como se puede ver en la *Figura 160*, los picos de mayor intensidad que aparecen en ambos difractogramas (HR3C arriba y 310 abajo) se corresponden con los mismos compuestos cristalinos:  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{LiCrO}_2$ . Sin embargo, en el acero 310 aparecen otros picos, que se han identificado como correspondientes a la espinela  $\text{NiCrFeO}_4$  y cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

En el HR3C se observan dos picos en ángulos de  $46^\circ$  y  $48^\circ$  y un tercero a  $61^\circ$  que no ha sido posible identificar de manera fiable. Es posible, y así se ha marcado en su difractograma (*Figura 160*

*arriba*) que sean óxidos mixtos de Fe y Ca ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ), sin embargo, al no encontrarse otros picos característicos de este compuesto, no se puede asegurar completamente su presencia.

A pesar de que durante los análisis por EDX, tanto superficiales, como de la sección transversal, encontramos una alta presencia de impurezas de las sales (magnesio, calcio y aluminio principalmente) formando parte de la capa de óxidos, estos no se han detectado a través de la técnica de difracción de rayos X. Esto puede ser debido a que, al encontrarse en menor proporción con respecto a otras fases de la capa ( $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{NiO}$ , etc.), sus picos característicos no se ven con claridad.

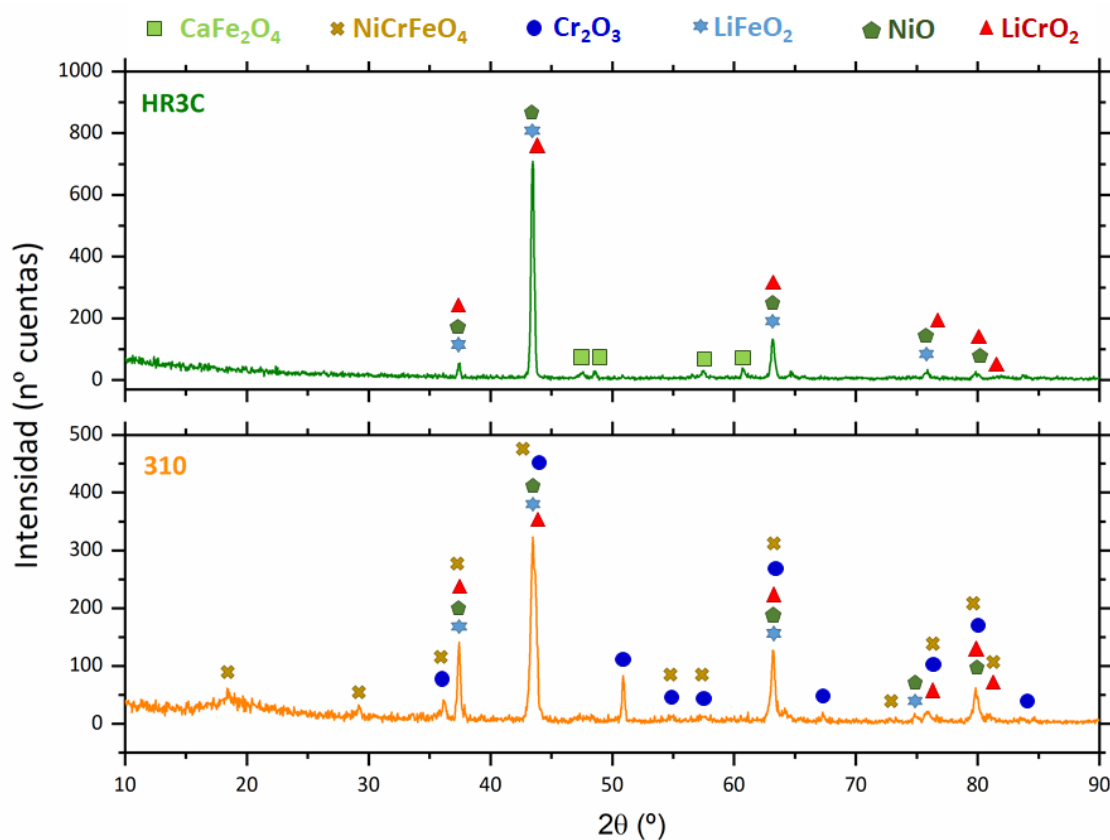


Figura 160. Resultados de la difracción de rayos X normal de los aceros HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) tras 2000 h en contacto con el ETCA a 700 °C.

Las conclusiones obtenidas tras este estudio indican que, aunque la composición del acero HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y el 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) son muy similares, se ha observado un comportamiento marcadamente mejor en el caso del 310.

La diferencia principal entre los dos aceros es la adición de niobio en el HR3C, el cual, según hemos observado presenta un mal comportamiento en el ETCA a 700 °C ya que tiende a formar



aglomerados en el sustrato, facilitando que sea el cromo el que precipite en los límites de grano y haciendo a la aleación más susceptible del ataque intergranular.

En el 310, la adición de molibdeno tiene un cometido similar al del niobio. En los resultados no se ha observado la presencia de este compuesto en los productos de corrosión ni tampoco altas concentraciones del mismo en el sustrato. No podemos afirmar que su presencia tenga un efecto beneficioso ante la corrosión por el ETCA, pero sí que aparentemente no empeora la resistencia del acero en este medio.

Por otro lado, cuando comparamos la composición de los microaleantes en los dos materiales vemos que el 310 tiene un 3% en peso más de hierro acompañado de un 1% menos de níquel. La principal conclusión extraída de la evaluación preliminar (ver *sección 6.2.1.4*) fue que los materiales se comportaban mejor cuanto mayor contenido de hierro tenían ya que la capa de productos de corrosión  $\text{LiFeO}_2 + \text{NiO}$  es más protectora con mayores contenidos del primero.

Por todo ello, la menor resistencia frente a la corrosión del austenítico HR3C en comparación con el 310, se justifica por un lado por un mal comportamiento del niobio en las condiciones de ensayo y por otro por el menor contenido en hierro de este sustrato.

#### *6.2.2.2. Estudio de larga duración de la corrosión de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C*

Los resultados obtenidos hasta ahora indican que los materiales se comportan mejor cuánto mayor contenido en hierro tienen en su composición. Estos resultados se han obtenido para aceros donde el contenido en níquel era del 20% o superior y el de cromo superior al 23%. En una segunda etapa se han seleccionado aceros inoxidables donde el hierro es el elemento mayoritario, con concentraciones superiores al 60%, los porcentajes de níquel son menores del 15% y el cromo se ha reducido hasta un contenido del 17% - 18%. Igual que se hizo en las etapas anteriores, el porcentaje de cromo se ha mantenido constante en los aceros estudiados.

El objetivo final es considerar aleaciones de menor coste y evaluar si sería posible su utilización con el ETCA en las condiciones definidas. En la *Tabla 34* se recoge la composición química (% en peso) de los tres aceros inoxidables estudiados.

Igual que en el caso anterior los aceros se han ensayado durante 2000 horas inmersos en el ETCA a 700 °C. El registro gravimétrico se llevó a cabo a las 24 h, 72 h, 250 h, 500 h, 1000 h, 1500 h y

2000 h. El análisis microestructural y la identificación de los compuestos cristalinos de las capas de productos de corrosión se realizó cuando había transcurrido la mitad del ensayo (1000 horas) y al final del mismo (2000 horas).

Tabla 34. Composición química (% en peso) de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr)

Aceros	Código Fe-Cr-Ni	Composición (%peso)													
		C	Si	Mn	P	S	Fe	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Nb	N	Ti
316L	65Fe - 13Ni - 17Cr	0.03	0.8	1.7	0.045	0.03	64.9	13	17	2.5	-	-	-	-	-
321	68Fe - 10Ni - 18Cr	0.07	0.75	2	0.045	0.03	68.3	10	18	-	-	-	-	0.1	0.68
347	70Fe - 9Ni - 18Cr	0.055	0.34	1.4	0.021	0.01	70.3	9	18	0.2	0.17	0.05	0.5	-	-

6.2.2.2.1. Análisis gravimétrico de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C

La *Figura 161* muestra los resultados gravimétricos de los tres aceros, 316L, 321 y 347.

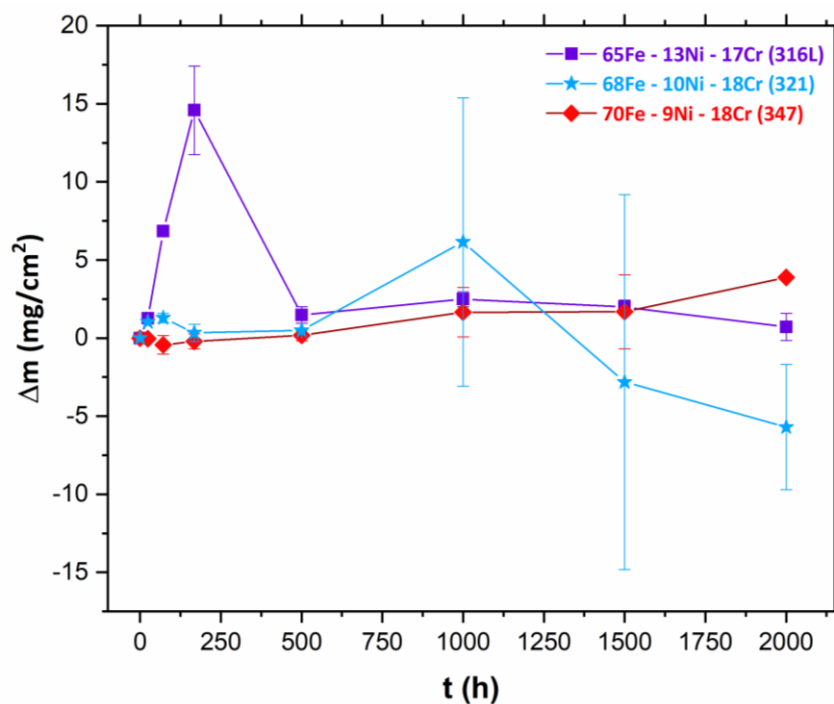
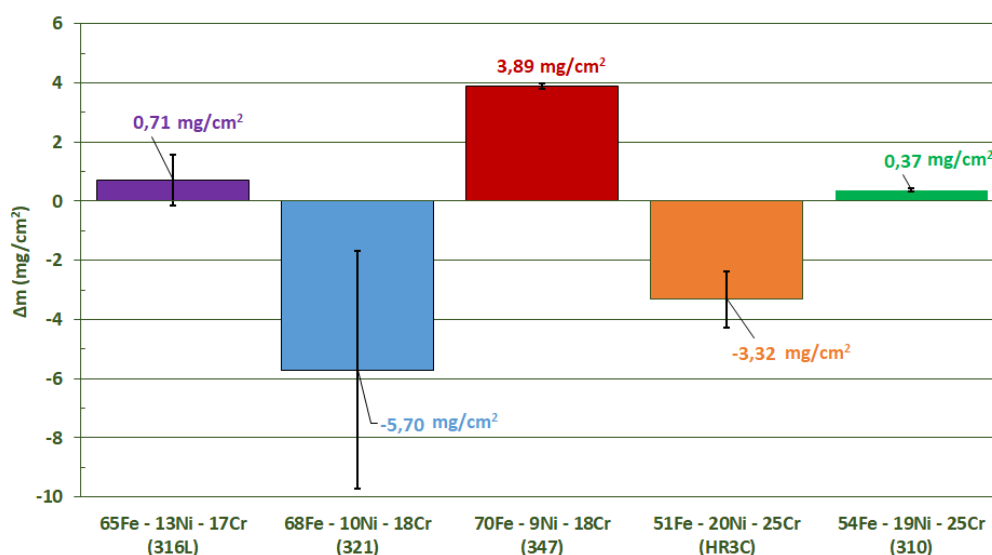


Figura 161. Resultados gravimétricos de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) tras 2000 h en contacto con el ETCA a 700 °C.



Desde el punto de vista gravimétrico, el 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) es el que mejor comportamiento tiene, ya que presenta un aumento paulatino de la masa a lo largo del ensayo correspondiente a la formación de una capa de óxidos que no sufre delaminaciones. Por el contrario, las aleaciones 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr) y 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) muestra una curva gravimétrica con aumentos y pérdidas de masa, señal de que los productos de corrosión que se están formando tienen poca adherencia, se delaminan y por tanto la corrosión sigue avanzando en profundidad en el sustrato.

Para poder evaluarlo con mayor claridad, en la *Figura 162* se muestran conjuntamente las variaciones de masa acumulada de los tres aceros, 316L, 321 y 347 al final del ensayo. Se ha aprovechado para incluir los resultados obtenidos en la sección anterior para el HR3C y 310.



*Figura 162. Variación de masa acumulada de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr), HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) tras 2000 h en contacto con el ETCA a 700 °C.*

Los resultados de variación de masa final no muestran ninguna tendencia que se pueda relacionar con el contenido en hierro, cromo y níquel de los aceros. Por ejemplo, en el 316L encontramos una ganancia de masa similar a la del 310, aunque ambos aceros difieren completamente en el contenido de macroaleantes (Fe, Cr, Ni) y ocurre lo mismo con el 321 y el HR3C. Esto pone de manifiesto que los ensayos gravimétricos deben ir siempre acompañados de otras técnicas de evaluación que aporten información complementaria que ayude a ver los mecanismos de corrosión en su conjunto.

#### 6.2.2.2.2. Análisis microestructural de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C

En la *Figura 163* se muestra el aspecto superficial de los tres materiales tras 1000 y 2000 horas de exposición al ETCA a 700 °C. Si observamos las micrografías de los tres aceros tras 1000 horas de ensayo (*Figura 163 (a), (c), (e)*), podemos ver que la superficie está cubierta por cristales geométricos bien definidos y de distintos tamaños.

La superficie del acero 321 tras 1000 horas de exposición al ETCA (*Figura 163 (c)*) presenta numerosos cristales de pequeño tamaño, cuya apariencia parece distinta de los cristales grandes mayoritarios. Sin embargo, al realizar análisis superficiales sobre ellas se vio que la composición era muy similar a la del resto de la superficie. Esto se puede ver comparando los resultados del *Espectro 1* y *Espectro 4* en la *Figura 163 (c)*, donde se comprueba que la única diferencia entre los dos tipos de cristales es la presencia de un mínimo contenido de cromo. En cualquier caso, la superficie de este mismo acero tras 2000 horas (*Figura 163 (d)*) tiene un aspecto más homogéneo respecto al tamaño y forma de los cristales, pero tampoco se observan prácticamente cambios en la composición. Los elementos procedentes de la aleación que forman parte de la capa siguen siendo hierro y manganeso (*Espectros 1 – 4 Figura 163 (c) y Figura 163 (d)*), sin que se llegue a detectar la presencia de níquel ni cromo. Esto es indicativo de que el hierro y el manganeso difunden desde el sustrato y se encontrarán formando una red cristalina de  $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [147, 154]. Según las *Reacciones 155 y 156*, en una etapa previa ambos elementos son oxidados y a continuación atacados por los iones  $\text{Li}^+$  de la aleación produciéndose la litiación.



La composición de los cristales en el acero 316L tras 1000 horas de ensayo a 700 °C (*Figura 163 (a)*), es muy similar a la del 321. Como diferencia, en este caso encontramos alrededor de un 1% y un 2% de níquel (*Espectro 1 y 3 Figura 163 (a)*), que no se detectaba en el 321, y por el contrario, a este tiempo de ensayo el manganeso del sustrato 316L no ha alcanzado la superficie.

Sin embargo, sí lo hace tras las 2000 horas (*Espectros 1 – 4 Figura 163 (d)*), llegando a alcanzar una concentración de hasta el 16% en algunas zonas de la superficie (*Espectro 4 Figura 163 (d)*).

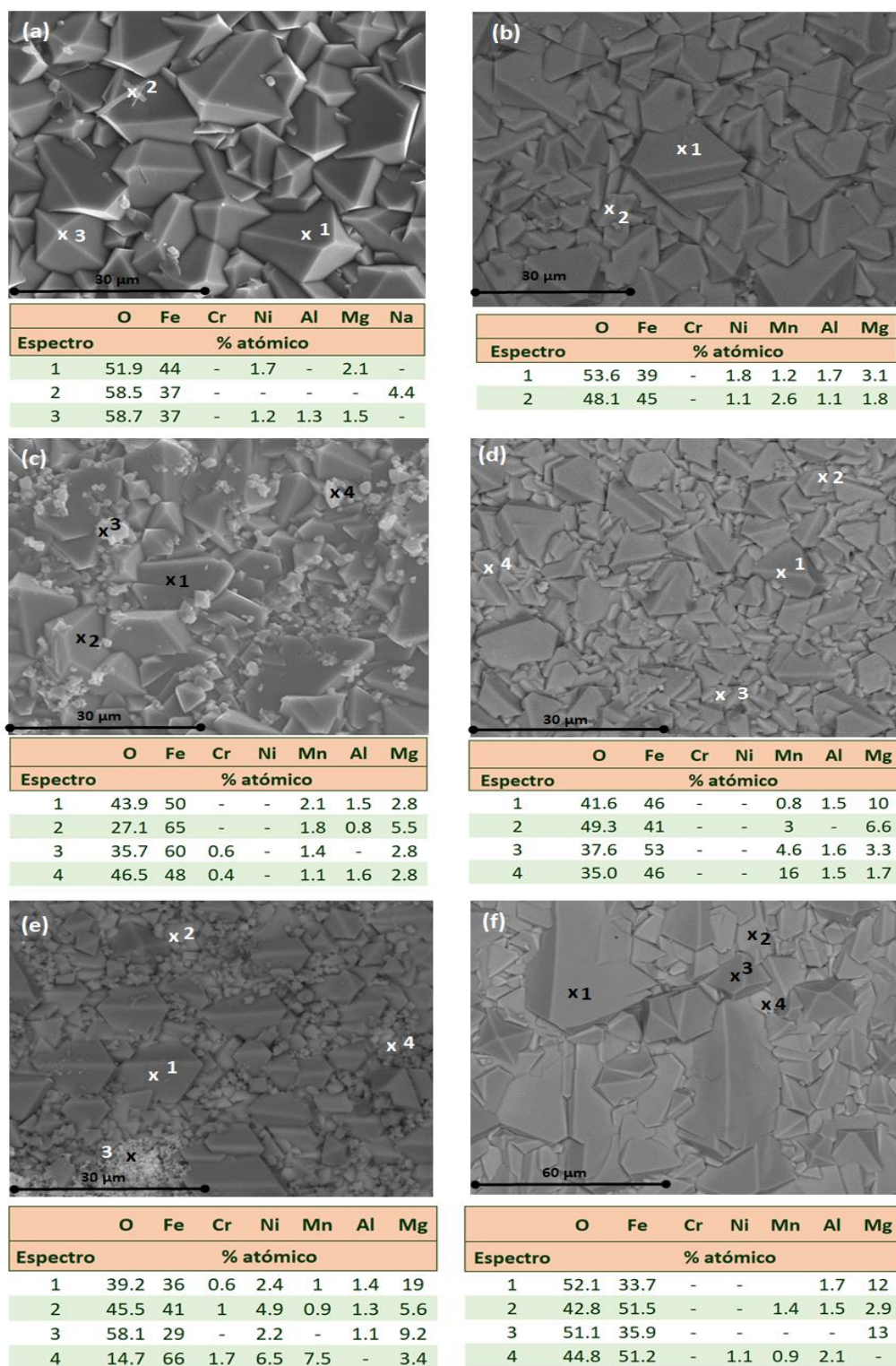


Figura 163. Micrografías superficiales y análisis elementales puntuales por SEM-EDX de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) inmersos en el ETCA a 700 °C durante: (a) 316L – 1000 horas (x2000); (b) 316L – 2000 h (x2000); (c) 321 – 1000 h (x2000); (d) 321 – 2000 h (x2000); (e) 347 – 1000 h (x2000) y (f) 347 – 2000 h (x1000)

Los resultados del acero 347, tanto a 1000 horas (*Figura 163 (e)*) como a 2000 horas (*Figura 163 (f)*) siguen la misma línea que los aceros 316L y 321. La principal diferencia es que tras 1000 horas, los productos de corrosión superficiales contienen níquel (Espectros 1 – 4 *Figura 163 (e)*) en concentraciones de hasta el 6,5% atómico y cromo hasta casi el 2% atómico (*Espectro 4 Figura 163 (e)*), por lo que indica que el hierro ha difundido en menor medida que en los otros dos aceros.

El níquel, cuando aparece en la superficie de los aceros, se encuentra en forma de óxido de níquel, probablemente formado tras el ataque por el ion peróxido ( $O_2^{2-}$ ) como indica la *Reacción 168*.



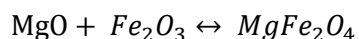
Esto cambia radicalmente al final del ensayo (tras 2000 horas) cuando el cromo y el níquel desaparecen de la composición de los cristales (*Espectro 4 Figura 163 (f)*). Esto indica que el hierro ha continuado difundiendo, quedando el NiO en una parte más inferior de la capa, y que el cromo se ha solubilizado en los carbonatos siguiendo bien la *Reacción 169* o la *Reacción 170*:



Dado que se ha observado que tanto el aspecto superficial, como la composición de los productos de corrosión superficiales de los tres aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) tienen características muy similares, se indica de forma general las características observadas.

Los productos de corrosión superficiales están formados principalmente por óxidos de hierro (presumiblemente  $LiFeO_2$ ) sin que prácticamente se observe ninguno de los otros macroaleantes, cromo ni níquel. El único otro elemento procedente del sustrato que está presente en la capa externa es el manganeso. Este comportamiento también se observó en los aceros HR3C y 310, y como ya se comentó se encontrará, bien disuelto en la red de  $LiFeO_2$ , bien en forma de  $Li_2MnO_3$  en la interfase [ETCA – productos de corrosión] [147, 154].

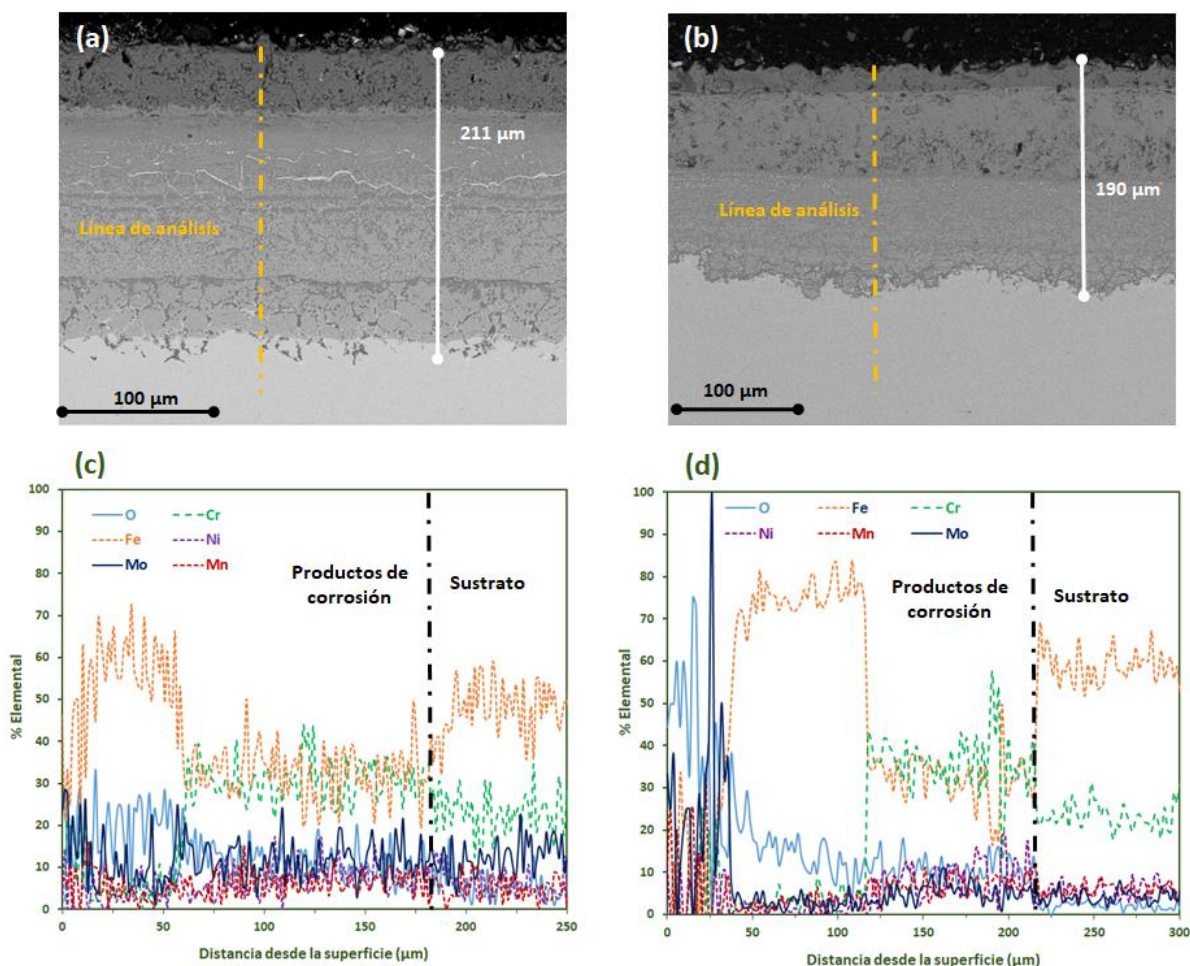
Es destacable la presencia de magnesio y aluminio en prácticamente toda la superficie de los tres aceros estudiados. La apariencia indica que estas impurezas se encuentran formando parte de los cristales que cubren la superficie. La presencia de espinelas magnesio – hierro, ha sido reportada en numerosas ocasiones en bibliografía, y su formación sigue la *Reacción 171*:



Reacción 171

A continuación, se analizaron las secciones transversales de los distintos aceros con el objetivo de ver la estructura y composición de la capa de productos de corrosión. En este caso se van presentando los resultados de cada acero de manera independiente.

En primer lugar, en la *Figura 164*, se muestran los resultados correspondientes al acero inoxidable 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), tanto las micrografías de la sección transversal a 1000 y 2000 horas (*Figura 164 (a) y (b)*) como los análisis lineales realizados en estas secciones (*Figura 164 (c) y (d)*).



*Figura 164. Micrografía de la sección transversal del acero 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr) inmerso en el ETCA a 700 °C durante: (a) 316L - 1000 horas (x300); (b) 316L – 2000 h (x200). Análisis lineal de la sección transversal del acero 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr) inmerso en el ETCA a 700 °C durante: (c) 316L - 1000 horas; (d) 316L – 2000 h.*



Los espesores de la capa de productos de corrosión del acero 316L se encuentran alrededor de las 200  $\mu\text{m}$ . Esto llama la atención cuándo los comparamos con los observados en el HR3C y 310 que se encontraban por debajo de las 25  $\mu\text{m}$  (ver *Figura 158*). Aunque el estudio gravimétrico no indicaba diferencias, el análisis de la microestructura de los aceros corroídos muestra claramente que la disminución de cromo y níquel en las aleaciones tiene un efecto directo en la disminución de su resistencia a la corrosión en carbonatos fundidos.

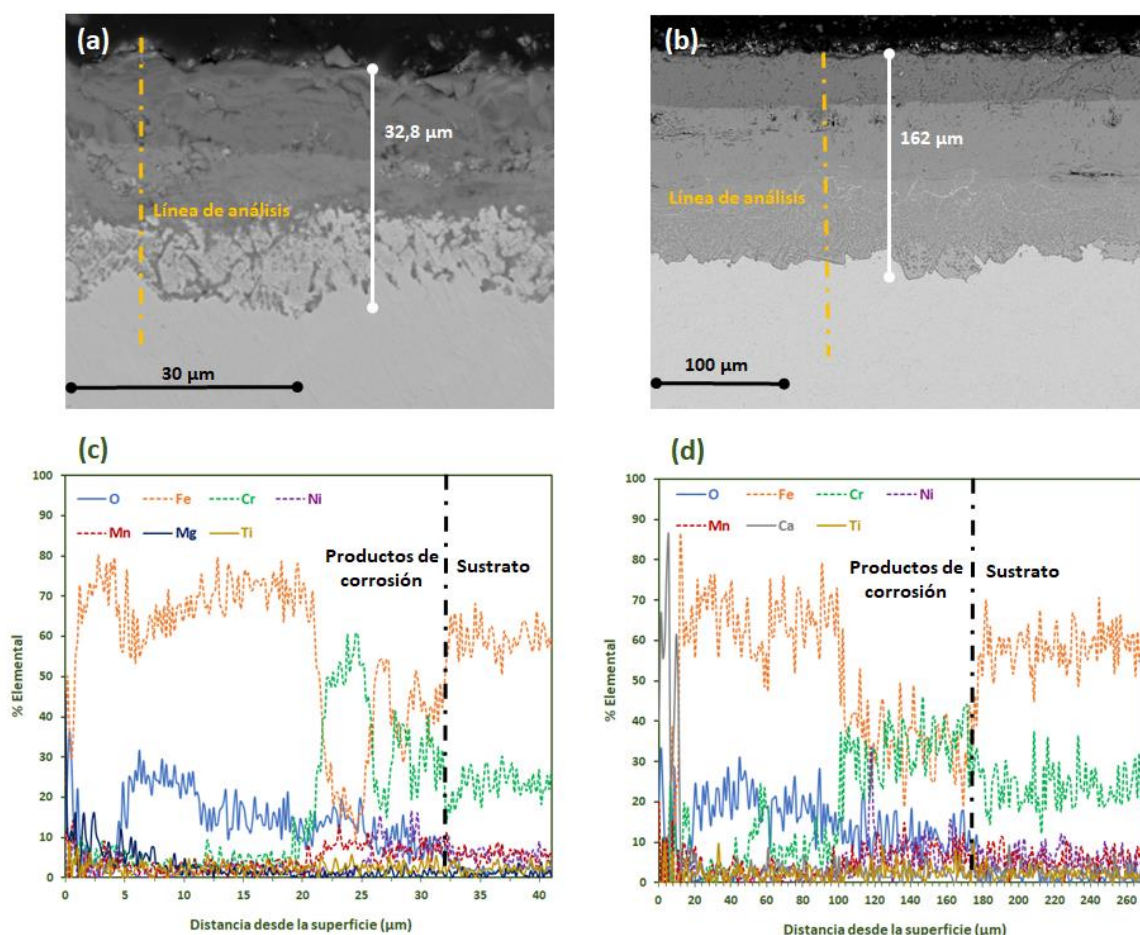
Centrándonos de nuevo en los resultados del 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), se observa que el espesor es ligeramente menor al final del ensayo que a tiempos intermedios. Esto es debido a las pérdidas en la parte más externa de la capa, hecho que se ve corroborado por las pérdidas de masa observadas en su curva gravimétrica (ver *Figura 161*), y por el aspecto de la parte más externa de los productos de corrosión. Esta parte tiene una coloración ligeramente más oscura que el resto, lo que indica un menor peso molecular medio que el resto. Al comparar esta zona a los dos tiempos de ensayo, vemos que a 2000 horas tiene un menor espesor. Si observamos conjuntamente las micrografías con sus respectivos análisis lineales, vemos que, a 1000 horas, la parte más externa está formada principalmente por hierro y oxígeno, pero tiene también molibdeno y manganeso distribuidos más o menos homogéneamente. Cuando analizamos el perfil de estos elementos tras 2000 horas de ensayo, vemos que ambos se han concentrado en la parte más externa. De esta manera, la parte más externa de la capa de productos de corrosión parece haberse dividido en dos zonas, una primera en la que los microaleantes del acero, Mn y Mo, se encuentran combinados con el oxígeno y una segunda formada ya únicamente por Fe y O. Según los estudios realizados por Biedenkopf et al., el Mn se encontrará en forma de óxidos mixtos de litio – manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) [147, 154], pero el molibdeno da lugar a óxidos que solubilizan fácilmente en los carbonatos fundidos ( $\text{MoO}_2^{2-}$ ). Los resultados muestran que la pérdida de espesor y de masa en el acero 316L entre las 1000 y 2000 horas de ensayo puede deberse a la pérdida del molibdeno en forma de molibdatos.

El aspecto de la capa afectada en la parte más interna indica claramente que el avance de la corrosión en el 316L se produce siguiendo los límites de grano, ya que estos se pueden observar claramente a lo largo de la capa, así como en el perfil de avance de la corrosión hacia el interior del sustrato.

Los resultados de los análisis lineales (*Figura 164 (c) y (d)*), muestran claramente que la parte externa de la capa afectada se forma por la difusión del hierro hacia afuera. A continuación, en el análisis tras 1000 horas, encontramos una zona mixta empobrecida en hierro, ya que este ha

difundido hacia el exterior, y enriquecida en cromo que difunde desde el sustrato. Esta zona estará probablemente constituida por espinelas de Fe-Cr-Ni. A medida que transcurre el tiempo (análisis tras 2000 horas (*Figura 164 (d)*), la zona de la espinela se reduce debido al aumento de la concentración de cromo en la zona más cercana a la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] y da lugar a una capa más protectora, formada principalmente por  $\text{LiCrO}_2$ , que limita la difusión de los elementos del acero hacia afuera y también de las especies corrosivas desde el fundido. Esto significa que a medida que transcurre el tiempo, la velocidad de corrosión disminuye. Sería necesario alargar los tiempos de ensayo para determinar si esta tendencia se mantiene o llega un momento en el que se produce un fallo catastrófico debido al continuo empobrecimiento en cromo y hierro del sustrato y al avance de la corrosión por los límites de grano.

En segundo lugar, se analizó la sección transversal del acero 321 (68% Fe – 10% Ni – 18% Cr) y los resultados están recogidos en la *Figura 165*.



*Figura 165. Micrografía de la sección transversal del acero 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) inmerso en el ETCA a 700 °C durante: (a) 321 - 1000 horas (x2000); (b) 321 – 2000 h (x350). Análisis lineal de la sección transversal del acero 321 (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr) inmerso en el ETCA a 700 °C durante: (c) 321 - 1000 horas; (d) 321 – 2000 h.*

Los valores de espesor de la capa de productos de corrosión a 1000 horas y 2000 horas, 32,8  $\mu\text{m}$  y 162  $\mu\text{m}$  respectivamente, indican que el acero 321 sufre una aceleración de la corrosión a partir de las 1000 horas de ensayo. La curva gravimétrica muestra esta misma tendencia (ver *Figura 161*), ya que hasta las 1000 horas registra ganancia de masa y a partir de ese momento se van produciendo pérdidas que se mantienen hasta el final del ensayo.

El aspecto de la capa de productos de corrosión, así como los perfiles de los elementos en los análisis lineales son muy similares a lo que acabamos de explicar para el acero 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr) y no se observa un impacto relevante de las diferencias en el contenido de Fe, Cr y Ni de los dos aceros.

Respecto a los microaleantes, tal como se muestra en la *Tabla 34*, el acero 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) tiene pequeñas adiciones de titanio y nitrógeno. El nitrógeno no es posible detectarlo mediante SEM-EDX. El perfil del titanio es más o menos constante a lo largo de la capa de productos de corrosión y similar al que tiene en el sustrato sin afectar. Esto parece indicar que este elemento no se ve atacado por los iones corrosivos y se encuentra disuelto en las estructuras cristalinas de los distintos óxidos formados.

Por último, en la *Figura 166*, se presentan los resultados del análisis microestructural y elemental de la sección transversal del acero 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr).

Igual que ocurría con el 321, en este caso también se observa una aceleración de la corrosión a partir de las 1000 horas de ensayo, aunque en este caso es menos acusada. Los resultados de la curva gravimétrica (ver *Figura 161*) no muestran en ningún caso pérdida de masa y esto unido a un menor espesor de la capa de corrosión indica una ligera mejora del acero 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) frente al 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr) y al 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr). El acero 347 es el que tiene un mayor contenido en hierro de los tres, por lo que esta mejora podría estar originada un mayor contenido en  $\text{LiFeO}_2$  en la capa corroída, que con su carácter protector hace que se ralentice ligeramente la difusión de especies corrosivas.

Por lo demás, los resultados son muy similares a los ya comentados para el 316L y 321. El mecanismo de reacción sigue las mismas etapas, en las que inicialmente el hierro y el cromo difunden desde el sustrato hacia el exterior. El hierro reacciona con los iones de litio y oxígeno y da lugar a una capa de  $\text{LiFeO}_2$ , insoluble en el ETCA y con cierto carácter protector. El cromo por el contrario difunde y da lugar a cromatos que se disuelven en el fundido. En la parte más cercana a la interfase, a medida que los iones  $\text{O}^{2-}$  difunden desde el exterior, el cromo es oxidado, pero no tiene



concentración suficiente para convertirse en cromia o  $\text{LiCrO}_2$  que tienen una alta capacidad protectora. En su lugar, se forman espinelas de Fe-Cr-Ni, que, dado su conductividad eléctrica, dejan pasar iones a través de ellas y por tanto permiten la difusión de especies corrosivas y de elementos del sustrato hacia el exterior.

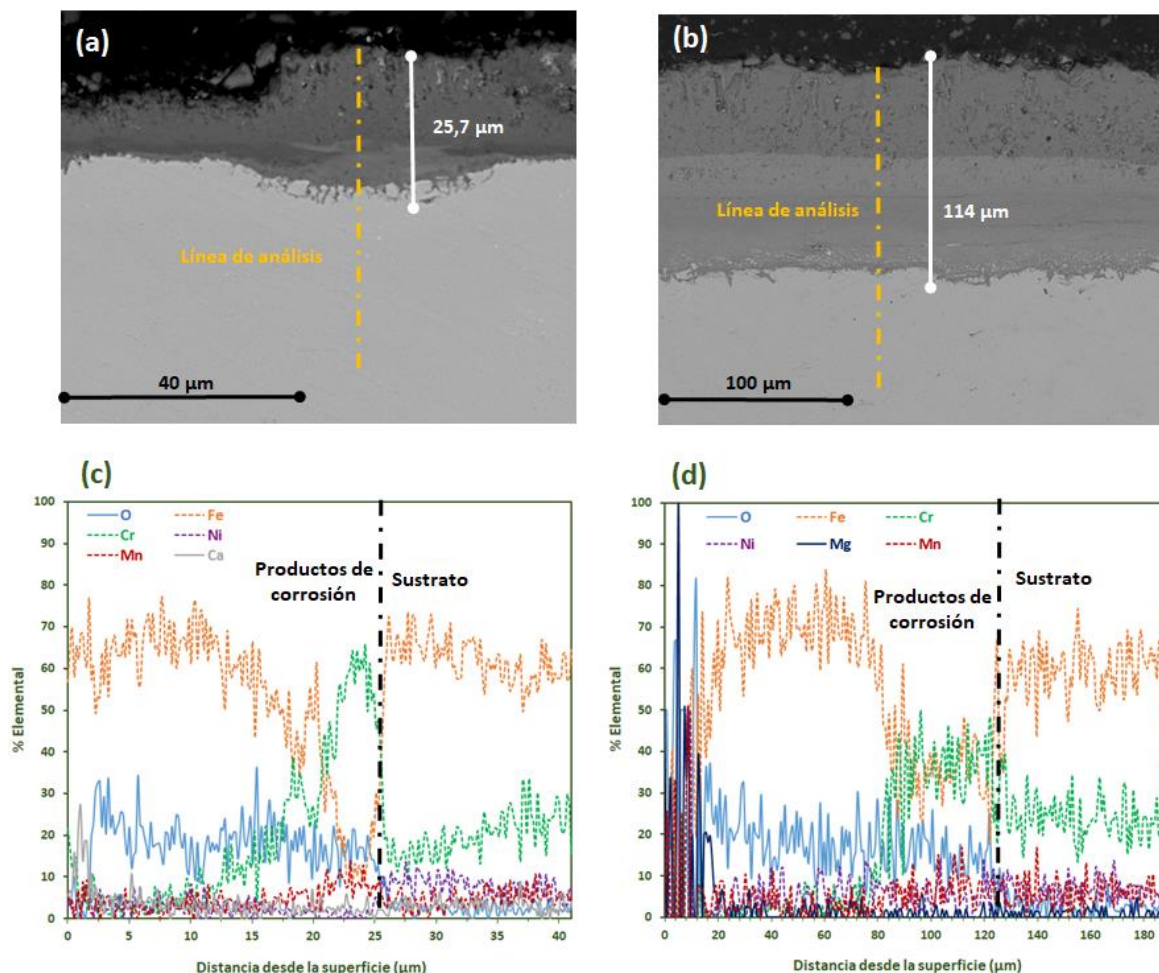


Figura 166. Micrografía de la sección transversal del acero 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) inmerso en el ETCA a 700 °C durante: (a) 347 - 1000 horas (x300); (b) 347 – 200 h (x200). Análisis lineal de la sección transversal del acero 347 (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr) inmerso en el ETCA a 700 °C durante: (c) 347 - 1000 horas; (d) 347 – 2000 h.

En la siguiente *Figura 167* se muestran de manera conjunta los espesores de la capa de productos de corrosión determinados para todos los aceros Fe – Cr – Ni estudiados. En la *Figura 162*, se mostraron las variaciones de masa de todos los aceros (HR3C, 310, 316L, 321 y 347) y se vio que la composición de los aceros no parecía marcar una tendencia en cuanto al comportamiento gravimétrico.

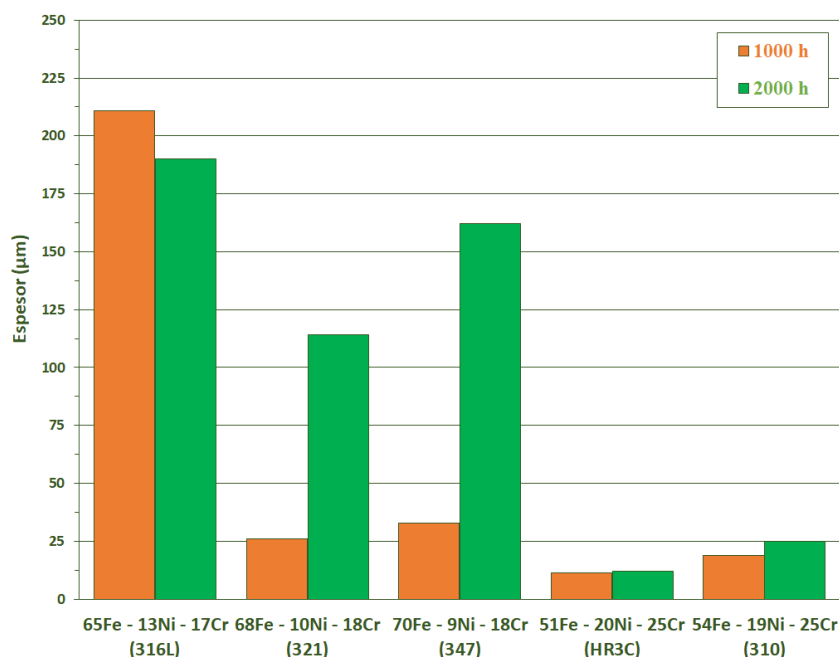


Figura 167. Espesores de corrosión de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr), HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr) tras 2000 h en contacto con el ETCA a 700 °C.

Sin embargo, tras el análisis microestructural, incluida la medida de los espesores de corrosión, de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr), se ha podido ver que existe una gran diferencia entre el comportamiento de estos aceros y el HR3C (51%Fe – 20% Ni – 25% Cr) y 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr), que tienen un mayor contenido en cromo y níquel. Posteriormente se explicarán las diferencias en los mecanismos de corrosión de los dos tipos de aleaciones y cuál es la influencia del Cr y el Ni en ello.

#### 6.2.2.2.3. Identificación de los productos de corrosión por difracción de rayos X de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) en contacto con el ETCA durante 2000 horas a 700 °C

Los resultados de difracción de rayos X de los tres aceros, 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr), se muestran de manera conjunta en la *Figura 168*. Dado que los difractogramas obtenidos a 1000 horas y 2000 horas eran prácticamente iguales, se muestran sólo los correspondientes a las 2000 horas de ensayo.

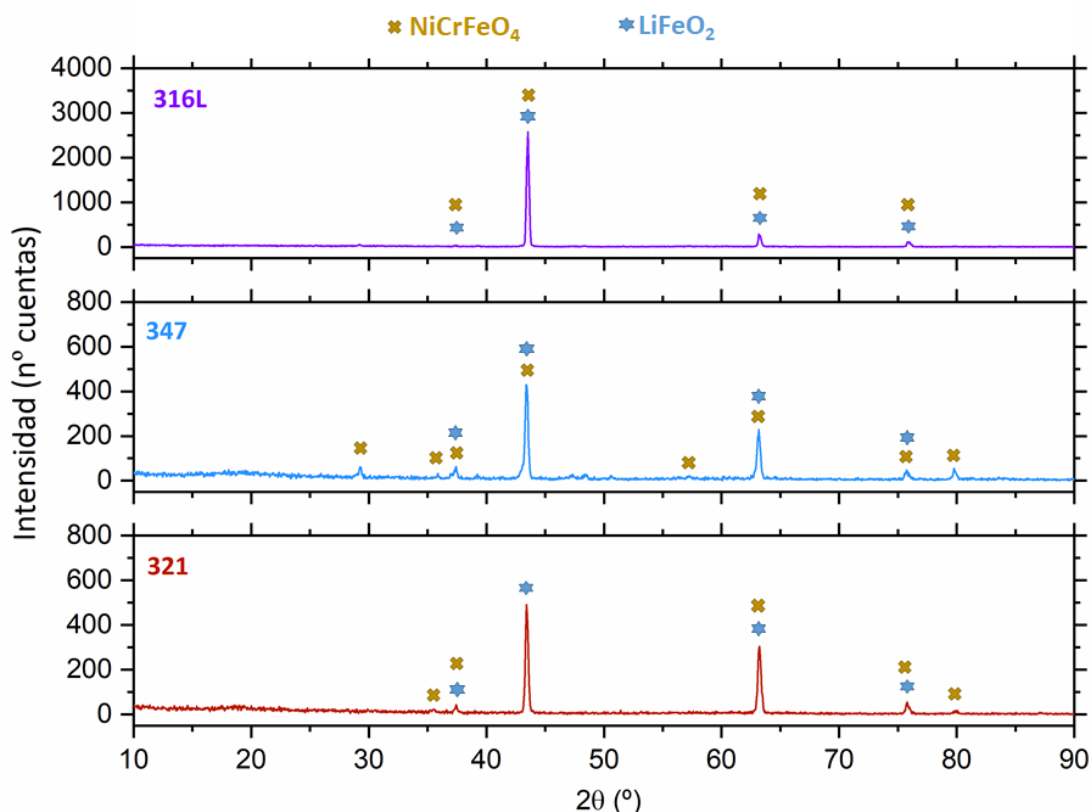


Figura 168. Difracción de rayos X de los aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) inmerso en el ETCA a 700 °C durante 2000 h.

Los compuestos cristalinos detectados mediante DRX en los tres aceros 316L (65%Fe – 13% Ni – 17% Cr), 321 (68%Fe – 10% Ni – 18% Cr) y 347 (70%Fe – 9% Ni – 18% Cr) son únicamente  $\text{LiFeO}_2$  y espinela  $\text{NiCrFeO}_4$ . Es importante destacar una vez más, que la técnica de difracción de rayos X sólo permite identificar aquellas especies que se encuentran en forma cristalina. Por ello, no se puede afirmar que la capa de productos de corrosión de los aceros 316L, 321 y 347 está constituida únicamente por  $\text{LiFeO}_2$  y espinela  $\text{NiCrFeO}_4$ . De hecho, los análisis superficiales y transversales realizados mediante SEM-EDX han confirmado la existencia de óxidos derivados del magnesio, aluminio y manganeso.

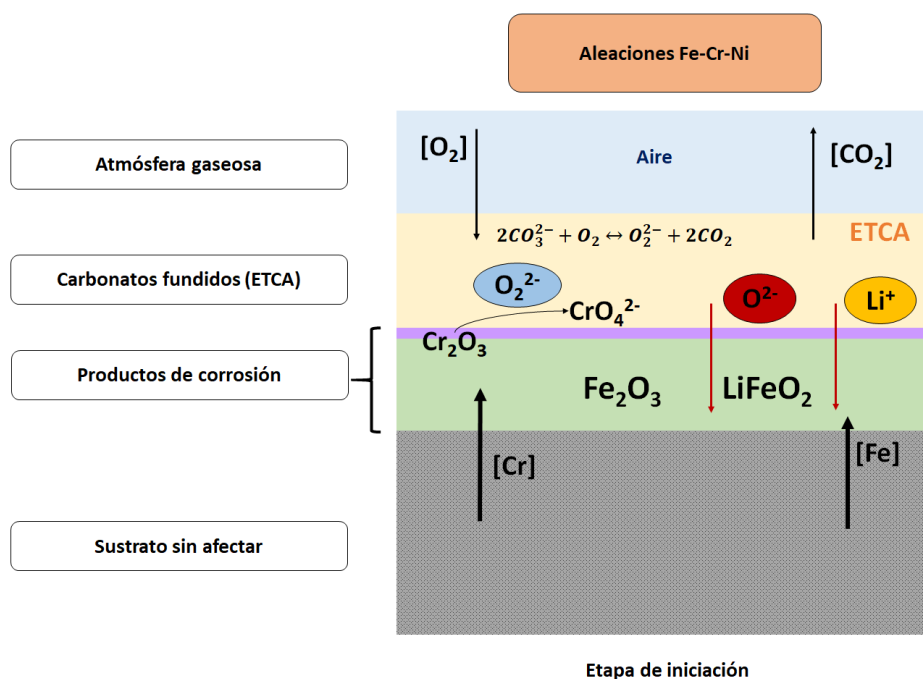
#### 6.2.2.3. Discusión y conclusiones del estudio de la corrosión de aceros Fe-Cr-Ni en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos

Una vez se descartaron las aleaciones base níquel como materiales para trabajar con el ETCA, en este apartado de la tesis se han estudiado dos tipos de aceros Fe-Cr-Ni. En un primer grupo, el contenido de hierro se encontraba entre el 50% y el 55% en peso y las concentraciones de cromo y

níquel, alrededor del 25% y el 20% respectivamente. En el segundo grupo, las aleaciones tenían un contenido superior de hierro, entre el 65% y el 70% y menores porcentajes de cromo, 18%, y de níquel, entre el 9% y el 13%.

Mientras que el estudio gravimétrico de los materiales no revelaba una tendencia en cuanto al impacto de los macroaleantes, el estudio microestructural puso de manifiesto que existen diferencias relevantes en el mecanismo de corrosión entre un tipo y otro.

El mecanismo de corrosión en ambos casos sigue dos etapas la de iniciación y la de propagación. En la *Figura 169* se puede ver de manera esquemática los procesos que ocurren durante la etapa de iniciación de la corrosión en los aceros Fe – Cr – Ni. Esta etapa es común en los dos tipos de aceros austeníticos.



*Figura 169. Esquema de la etapa de iniciación de la corrosión de los aceros Fe – Cr – Ni en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos a 700 °C.*

En esta etapa el hierro y el cromo difunden desde el sustrato hacia el exterior. El hierro reacciona, con los iones óxido ( $O^{2-}$ ) dando lugar a hematita ( $Fe_2O_3$ ) que inmediatamente es atacada por los cationes  $Li^+$  o la especie  $Li_2O$  formando una capa externa de  $LiFeO_2$ , insoluble en el ETCA y con cierto carácter protector. El cromo por el contrario difunde hasta la superficie, reacciona con los aniones  $O^{2-}$  dando lugar a óxidos de cromo ( $Cr_2O_3$ ) que inmediatamente son atacados por iones peróxido ( $O_2^{2-}$ ) y/o más aniones óxido ( $O^{2-}$ ) dando lugar a cromatos ( $CrO_4^{2-}$ ), que son altamente

solubles en el ETCA y por tanto la aleación se empobrece en cromo. Esta reacción es tan rápida que en ningún caso se ha detectado ni cromia ni cromatos en la superficie de las capas afectadas de los aceros.

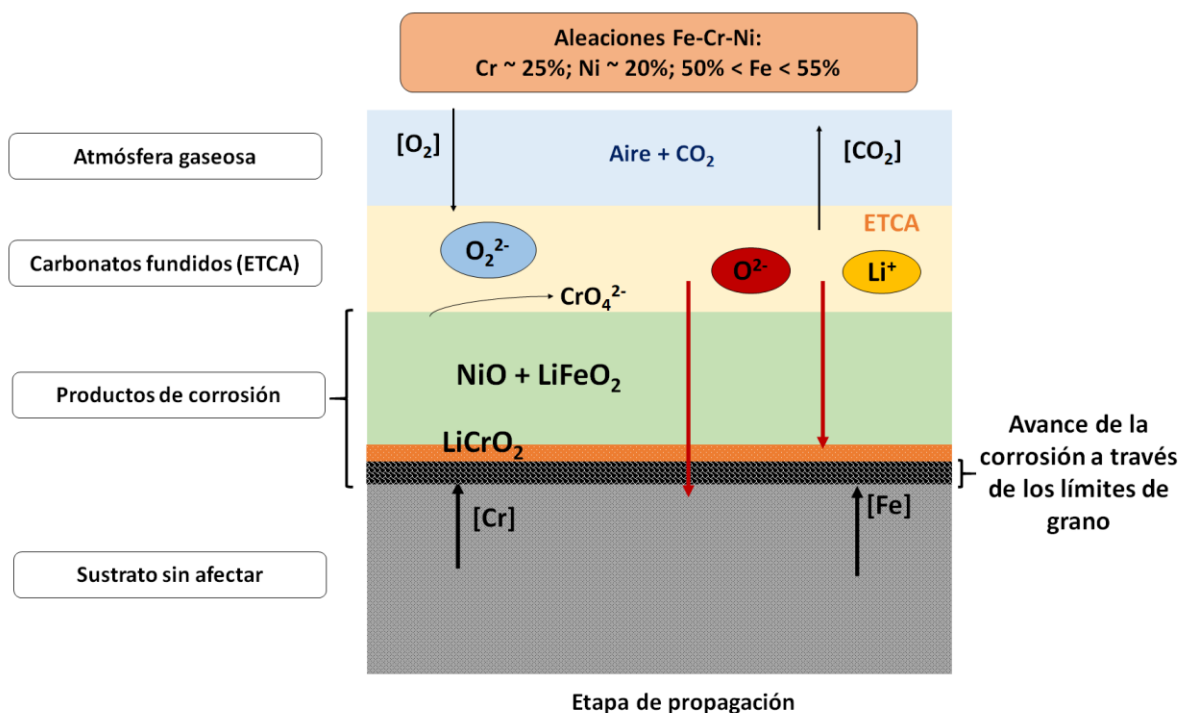
Una vez que se ha formado una cierta capa de  $\text{LiFeO}_2$  la disolución del cromo en el fundido se limita y comienza la etapa de propagación de la corrosión. En ella, las especies corrosivas ( $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ ) van difundiendo a través de los productos de corrosión formados hacia el interior. Por otro lado, el cromo que difunde desde el sustrato se va acumulando en la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] debido a que los productos de corrosión formados ( $\text{LiFeO}_2$  principalmente) limita su difusión hacia el exterior. Es en esta etapa donde los mecanismos de corrosión varían dependiendo de la composición elemental de los aceros.

En el caso de las aleaciones Fe-Cr-Ni con mayores contenidos en cromo y níquel ( $50\% < \text{Fe} < 55\%$ ; Cr: 25% y el Ni: 20%), el níquel prácticamente no difunde y va formando óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) mientras que el hierro genera  $\text{LiFeO}_2$ . El resultado es una red mixta de  $\text{LiFeO}_2 + \text{NiO}$  de estructura cúbica y carácter protector, que se sitúa en la parte más externa de la capa de productos de corrosión.

El cromo acumulado en la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] es atacado por los iones  $\text{O}^{2-}$  procedentes del ETCA, que han difundido a través de la capa de  $\text{LiFeO}_2 + \text{NiO}$ . Dado el alto contenido de cromo de estas aleaciones (25%), éste forma cromia que a su vez reacciona con los iones  $\text{Li}^+$  que también han difundido desde el ETCA y se forma una capa densa muy protectora de  $\text{LiCrO}_2$ .

Sin embargo, el  $\text{LiCrO}_2$  no evita por completo la difusión de iones a través de ella. A esto se une que la aleación en las zonas cercanas a la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] está empobrecida debido a la difusión del cromo y el hierro hacia el exterior. Todo ello favorece el avance de la corrosión hacia el interior del sustrato. Los resultados del análisis microestructural indican que la corrosión avanza siguiendo los límites de grano. Esto podría ser debido a que se haya producido la sensibilización del acero en las condiciones de ensayo, sin embargo, con el alcance de los ensayos realizados en esta tesis no se puede confirmar que se haya producido este fenómeno. En cualquier caso, los límites de grano suponen una discontinuidad en la estructura cristalina de la aleación, por lo que es más probable que la difusión de los elementos se produzca mayoritariamente en esas zonas. Esto implicaría un mayor empobrecimiento de la aleación en las zonas adyacentes a los límites de grano y, por tanto, también la zona preferente de ataque de los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  procedentes de los carbonatos fundidos.

En la *Figura 170*, se muestra de manera esquemática los procesos que ocurren durante la etapa de propagación, en este tipo de aceros de alto contenido de cromo y níquel (aceros Fe – Cr – Ni, con contenidos 25%Cr, 20% Ni, 50% < Fe < 55%).



*Figura 170. Esquema de la etapa de propagación de la corrosión de los aceros Fe – Cr – Ni, con contenidos en estos elementos de 25%Cr, 20% Ni, 50% < Fe < 55%, en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos a 700 °C.*

En el caso de las aleaciones Fe-Cr-Ni con menores contenidos en cromo y níquel (65% < Fe < 70%; Cr: 18% y el 9% < Ni < 13%), la propagación de la corrosión se produce de una manera similar, pero la diferencia en la composición hace que las especies formadas difieran, como se puede ver en la *Figura 171*. La difusión del níquel también se puede considerar nula, por lo que es oxidado a NiO por los iones óxido ( $O^{2-}$ ) en la red de  $LiFeO_2$ . Debido a que el contenido en níquel es mucho menor, ahora la red cristalina está formada principalmente por  $LiFeO_2$ .

El cromo, como en el caso anterior, difunde desde el sustrato, y una parte alcanza la interfase [ETCA – productos de corrosión] donde se disuelve en el fundido. Una vez que se inicia la etapa de propagación la difusión de cromo hasta el exterior disminuye debido a la formación de la capa de  $LiFeO_2$ . Esto provoca que el cromo se acumula en la zona cercana a la interfase [productos de corrosión – sustrato] y es ahí donde es atacado por los iones corrosivos procedentes del sustrato. En este caso la concentración no es suficiente para generar cromia y se forma una espinela con el hierro

y/o níquel. La espinela tiene un carácter protector mucho menor que la cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y el  $\text{LiCrO}_2$  por lo que la difusión de los elementos sigue produciéndose hacia el exterior y la capa de productos de corrosión aumenta en forma de espinela. La espinela tampoco evita la difusión de iones hacia el interior del sustrato por lo que la corrosión sigue avanzando hacia el interior del acero a través de los límites de grano de una manera más acelerada que en el caso de los aceros con mayores contenidos de cromo.

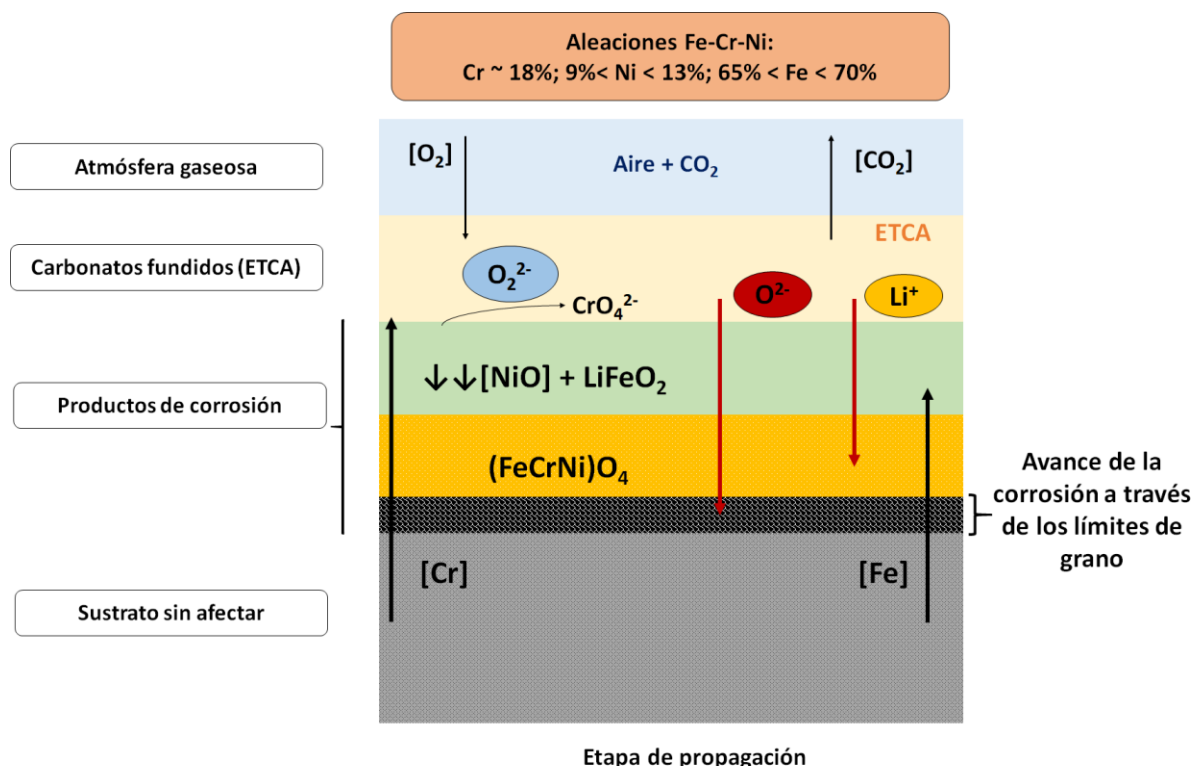


Figura 171. Esquema de la etapa de propagación de la corrosión de los aceros Fe – Cr – Ni, con contenidos en estos elementos de 18%Cr,  $9\% < \text{Ni} < 13\%$ ,  $65\% < \text{Fe} < 70\%$ , en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos a 700 °C.

En conclusión, el mecanismo de corrosión en ambos tipos de aleaciones Fe-Cr-Ni se produce de manera similar, pero las bajas concentraciones de níquel, y especialmente de cromo, hacen que los productos de corrosión generados sean menos protectores por lo que la corrosión avanza de una manera más rápida.

Por otro lado, los resultados han mostrado que las aleaciones se comportan mejor en los carbonatos fundidos cuanto mayor es su contenido en hierro, siempre que se mantengan unos niveles mínimos de cromo y níquel en la composición de los aceros. En este caso, concentraciones de cromo del 25% y de níquel del 20% han proporcionado buenos resultados.



De todos los aceros estudiados, los únicos que han mostrado un comportamiento aceptable para ser utilizados en contacto con el ETCA han sido aquellos con un porcentaje de los elementos hierro, cromo y níquel de aproximadamente 54%Fe–25% Cr–20% Ni (HR3C y especialmente el 310).

En líneas futuras de investigación, además de profundizar en el avance de la corrosión de estos aceros a mayores tiempos de ensayo, se considera interesante estudiar aleaciones comerciales reduciendo los contenidos de cromo y níquel al 20% y 15%, respectivamente. En esa segunda etapa, se estudiará de manera específica el papel del níquel en la corrosión en carbonatos fundidos y cómo afecta la variación de este elemento al mecanismo de corrosión.



### 6.3. Desarrollo de nuevos fluidos para captación y almacenamiento de energía en la tecnología termosolar de torre central

El desarrollo de nuevos fluidos llevado a cabo en esta investigación ha consistido en tomar como mezcla base el ETCA y hacer adiciones de distintos compuestos teniendo como objetivo que la nueva mezcla tenga una temperatura de fusión menor que la de la mezcla base.

#### 6.3.1. Estudio de adiciones al eutéctico de carbonatos para reducir su punto de fusión. Desarrollo de nuevas formulaciones

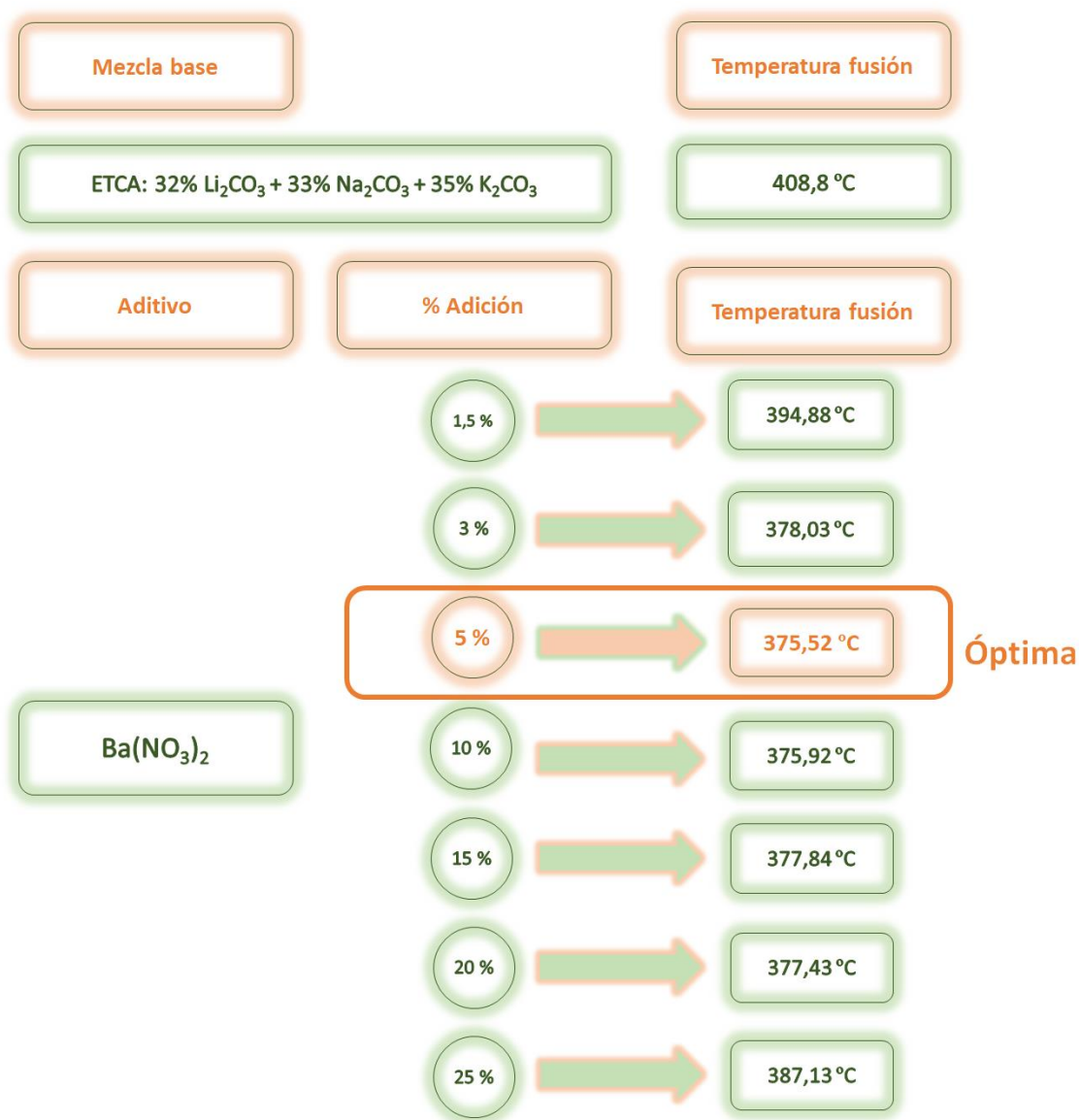
Los compuestos estudiados para reducir el punto de fusión del ETCA han sido nitratos, en todos los casos, y concretamente: nitrato de bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). Los porcentajes de adición de cada uno de los compuestos sobre el ETCA fueron 1,5%, 3%, 5%, 10%, 15%, 20% y 25%. Esto resultó en 21 nuevas mezclas que se prepararon siguiendo el procedimiento definido en la *sección 5.1.1 Preparación de la mezcla ternaria de carbonatos y las mezclas aditivadas*.

Se realizó una calorimetría de barrido diferencial de cada una de las mezclas con el objetivo de determinar su temperatura de fusión. Una vez se tuvieron todos los resultados, se analizó qué mezclas suponían una reducción de este parámetro, siempre comparándolo con la del ETCA base, que según se extrae de este trabajo, es de 409 °C. Entre todas las que suponían una mejora, se seleccionó la adición de cada uno de los nitratos,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  que optimizaba la reducción de la temperatura de fusión. Por tanto, al finalizar esta primera etapa de selección se cuenta con tres nuevas formulaciones basadas en el eutéctico ternario de carbonatos alcalinos, 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

En una segunda etapa se ha llevado a cabo un estudio completo de las propiedades físicas y térmicas de las tres nuevas mezclas desarrolladas: ETCA +  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ETCA +  $\text{NaNO}_3$  y ETCA +  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

### 6.3.1.1. ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

En la *Figura 172* se muestra de manera esquemática todas las adiciones de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> realizadas sobre el ETCA así como las temperaturas de fusión obtenidas de las calorimetrías de barrido diferencial (DSC).

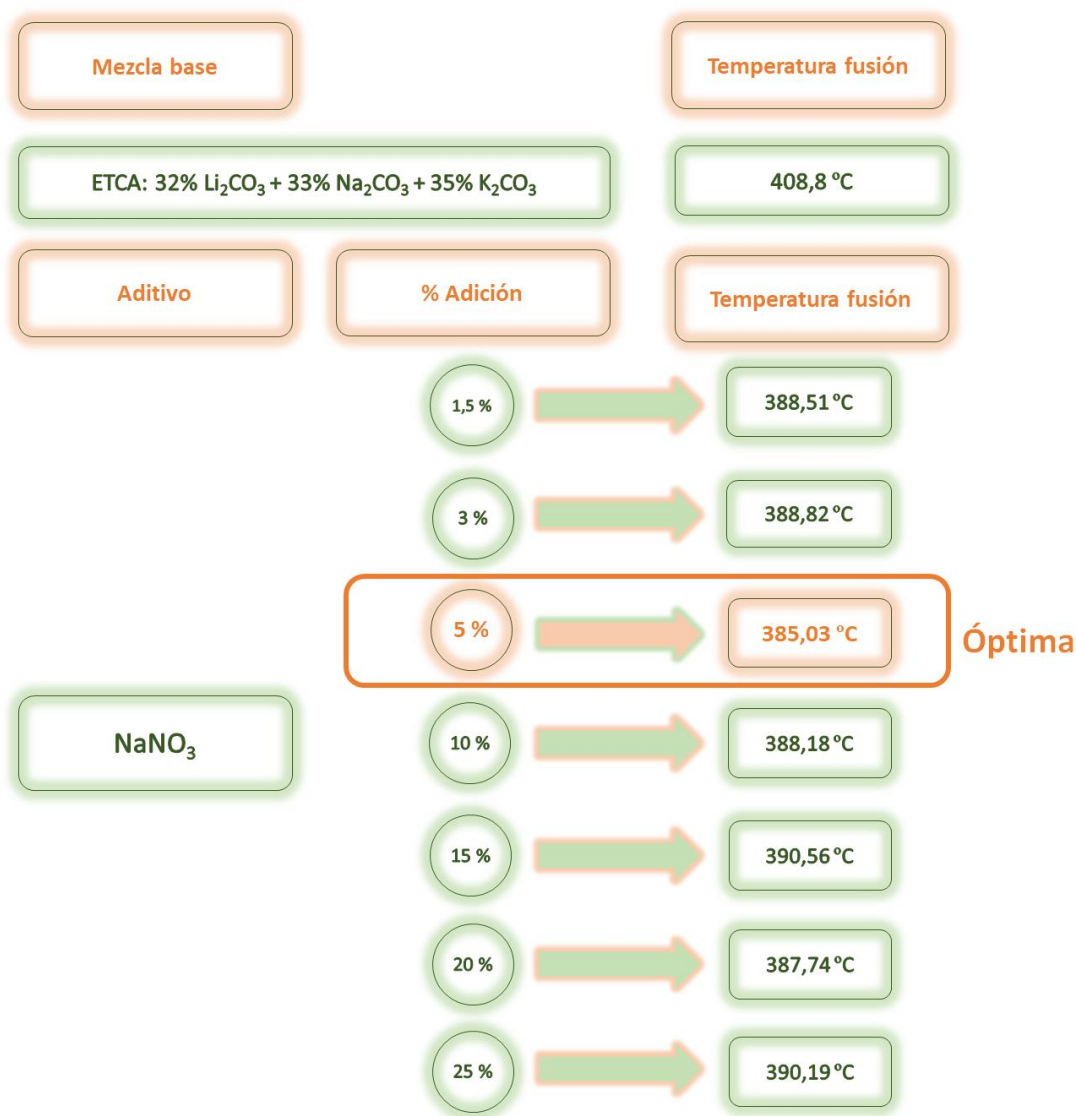


*Figura 172. Esquema de las distintas adiciones de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> añadidas sobre el ETCA y las temperaturas de fusión correspondientes a cada una de las mezclas cuaternarias resultantes.*

Como se puede ver en la *Figura 172*, la adición que proporciona la mayor reducción en la temperatura de fusión es un 5%. Esta mezcla cuaternaria será denominada a partir de ahora ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y su composición exacta es: 30,5% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 31,4% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 33,3% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### 6.3.1.2. ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>

En la *Figura 173* se muestra de manera esquemática todas las adiciones de NaNO<sub>3</sub> realizadas sobre el ETCA así como las temperaturas de fusión obtenidas tras las calorimetrías de barrido diferencial (DSC).

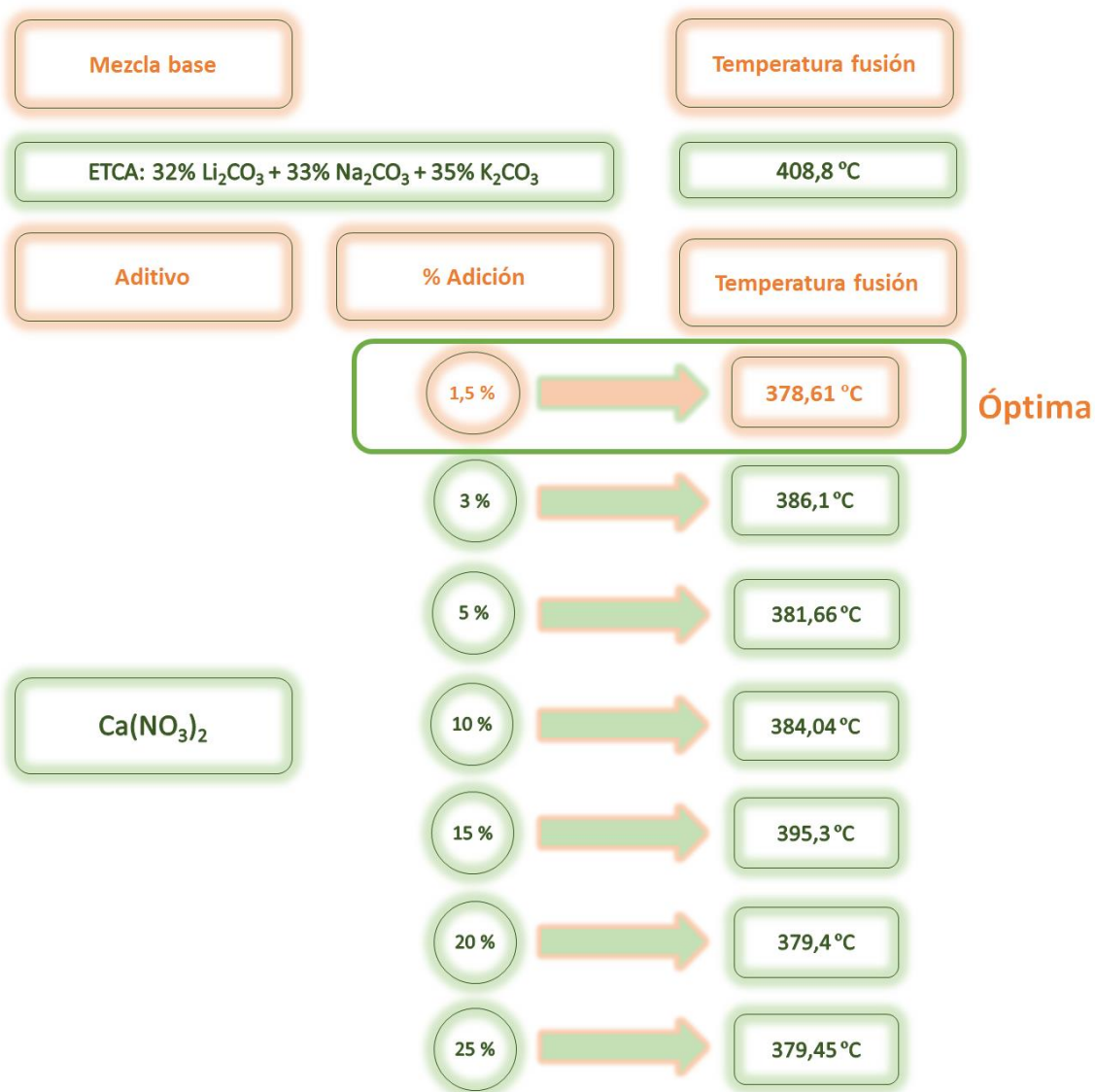


*Figura 173. Esquema de las distintas adiciones de NaNO<sub>3</sub> añadidas sobre el ETCA y las temperaturas de fusión correspondientes a cada una de las mezclas cuaternarias resultantes.*

La adición de NaNO<sub>3</sub> que produjo la mayor reducción en la temperatura de fusión del ETCA fue, igual que en el caso anterior, del 5%. Esta mezcla cuaternaria será denominada a partir de ahora ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y su composición exacta es: 30,5% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 31,4% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 33,3% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 5% NaNO<sub>3</sub>.

### 6.3.1.3. ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

En la *Figura 174* se muestra de manera esquemática todas las adiciones de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> realizadas sobre el ETCA así como las temperaturas de fusión obtenidas tras las calorimetrías de barrido diferencial (DSC).



*Figura 174. Esquema de las distintas adiciones de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> añadidas sobre el ETCA y las temperaturas de fusión correspondientes a cada una de las mezclas cuaternarias resultantes.*

Como muestran los resultados de la *Figura 174*, la adición que proporciona la mayor reducción en la temperatura de fusión con respecto al ETCA es un 1,5%. Esta mezcla cuaternaria será denominada a partir de ahora ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y su composición exacta es: 31,5% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 32,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 34,5% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 1,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Los resultados obtenidos tras las adiciones de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  muestran que en el rango de porcentajes del 1,5% al 25% todas las adiciones suponen una reducción en la temperatura de fusión de la mezcla con respecto al ETCA base. Las adiciones de cada uno de los compuestos que mayor mejora suponen han sido: 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 5%  $\text{NaNO}_3$  y 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Esto indica que la mejora no sigue una tendencia lineal con el porcentaje de aditivo y que, por el contrario, el valor óptimo se encuentra en los menores porcentajes de adición estudiados. Como ya se ha indicado previamente, se han seleccionado las tres mezclas con menor punto de fusión para llevar a cabo un estudio completo de sus propiedades físicas y térmicas.

Los resultados correspondientes a los nuevos fluidos desarrollados se van a ir presentando conjuntamente para cada una de las propiedades físicas y térmicas estudiadas. De manera paralela se va realizar una comparación con la mezcla base, ETCA, de manera que se pueda ir valorando en qué puntos las nuevas mezclas suponen una mejora.

### ***6.3.2. Temperatura de fusión y congelación de las nuevas formulaciones***

La determinación de la temperatura de fusión y congelación de las nuevas mezclas se llevó a cabo mediante una calorimetría diferencial de barrido igual que se hizo previamente con el ETCA base. Los resultados de los tres nuevos fluidos se muestran en la *Figura 175*. Como se ha comentado, se ha incluido también la curva DSC del ETCA para poder analizar las diferencias de una manera sencilla.

Como era de esperar, todas las nuevas mezclas, al estar basadas en el ETCA, presentan los mismos picos endotérmicos debidos a la presencia de carbonatos de sodio y potasio hidratados ( $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Se observan variaciones más o menos acusadas respecto a las temperaturas a las que aparecen los diferentes picos. Esto es debido a que las reacciones de deshidratación se producen en un rango de temperaturas y esto unido a posibles diferencias en la concentración de cada uno de los compuestos hace que las temperaturas de pico y los valores de flujo de calor varíen de unas muestras a otras.

Además de estos procesos de deshidratación del carbonato de sodio y potasio, no se observan otros picos endotérmicos ni exotérmicos en ninguna de las curvas DSC de los nuevos fluidos. Esto indica que los compuestos  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  no contienen impurezas que sufran ningún cambio y que los propios compuestos no presentan transiciones sólidas ni reacciones de degradación en el rango de temperaturas estudiado.

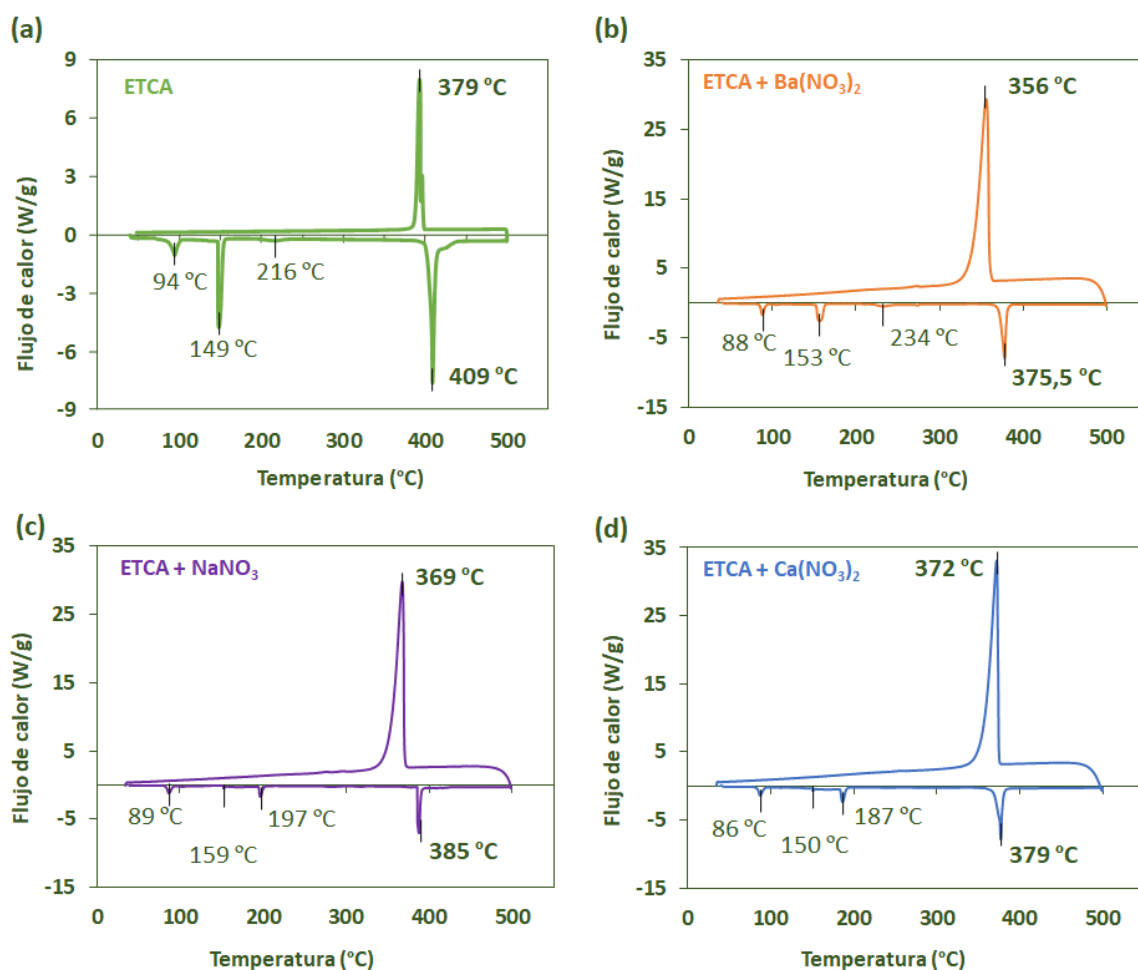


Figura 175. Curva DSC sin pretratamiento de las mezclas: (a) ETCA, (b) ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (c) ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y (d) ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Durante el estudio del ETCA, se desarrolló un pretratamiento con el fin de eliminar los carbonatos de sodio y potasio hidratados. Se confirmó que este pretratamiento no tenía ningún efecto en las temperaturas de fusión y congelación de la mezcla. En este caso, se ha llevado a cabo el mismo pretratamiento sobre los tres nuevos fluidos ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para confirmar que, en este caso, tampoco implica ningún cambio sobre las propiedades de las mezclas.

El pretratamiento consistió en un calentamiento de la mezcla hasta 250 °C a una velocidad de 5 °C/min. Se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos y posteriormente se enfrió hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 5 °C/min. Los resultados de las curvas DSC de los nuevos fluidos tras el pretratamiento se recogen en la *Figura 176*. Igual que en el caso anterior, se han incluido los resultados del ETCA en las mismas condiciones para comparación.

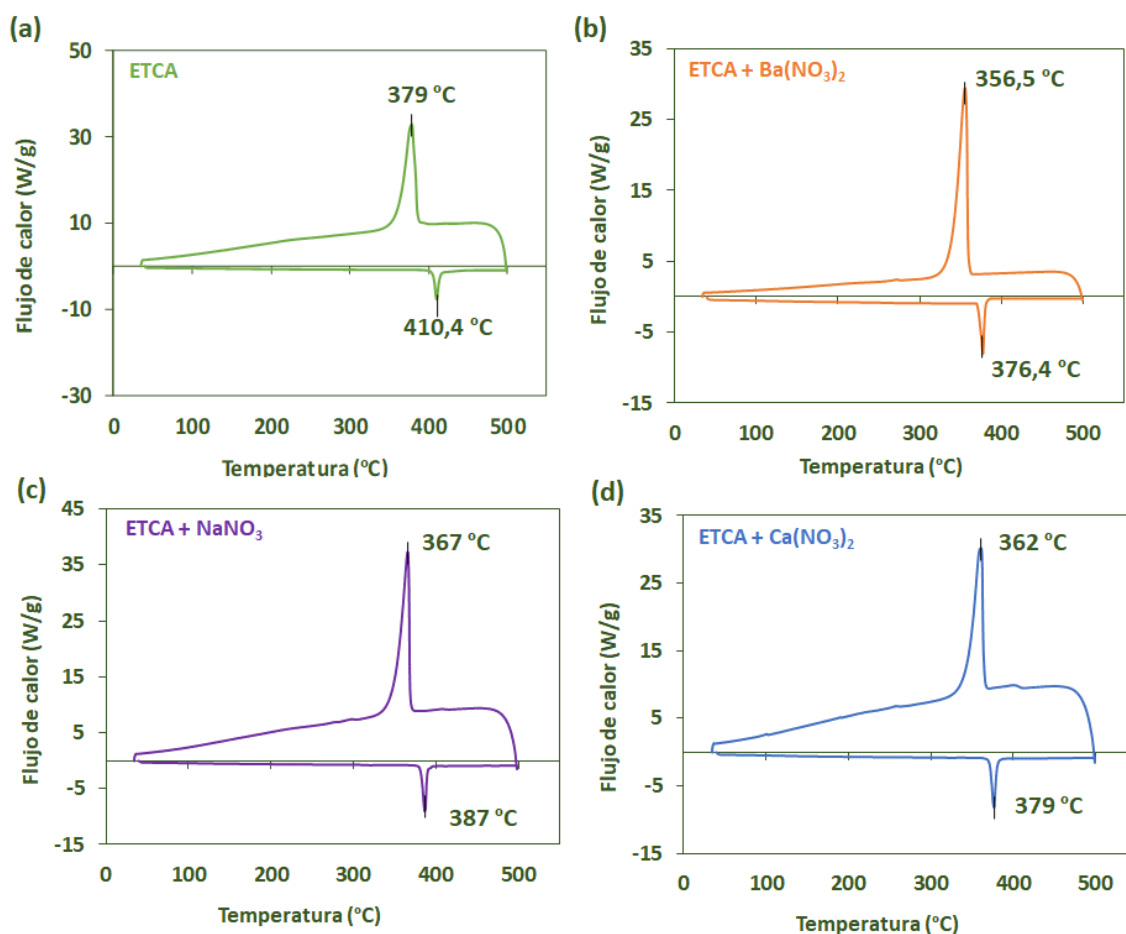


Figura 176. Curva DSC con pretratamiento de las mezclas: (a) ETCA, (b) ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , (c) ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y (d) ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Igual que con la mezcla eutéctica ternaria de carbonatos sin adiciones, el pretratamiento logra la eliminación completa de las especies hidratadas y no supone ningún impacto relevante en las temperaturas de fusión ni congelación de las mezclas.

El objetivo principal de las adiciones al ETCA es la reducción de su punto de fusión y de congelación. En la [Figura 177 \(a\) y \(b\)](#), se puede ver la comparativa de estas dos propiedades entre el ETCA y los nuevos fluidos. En ambos casos, sobre la barra correspondiente a la fusión o congelación de cada una de las nuevas mezclas se indica la reducción de grados centígrados que supone con respecto al ETCA

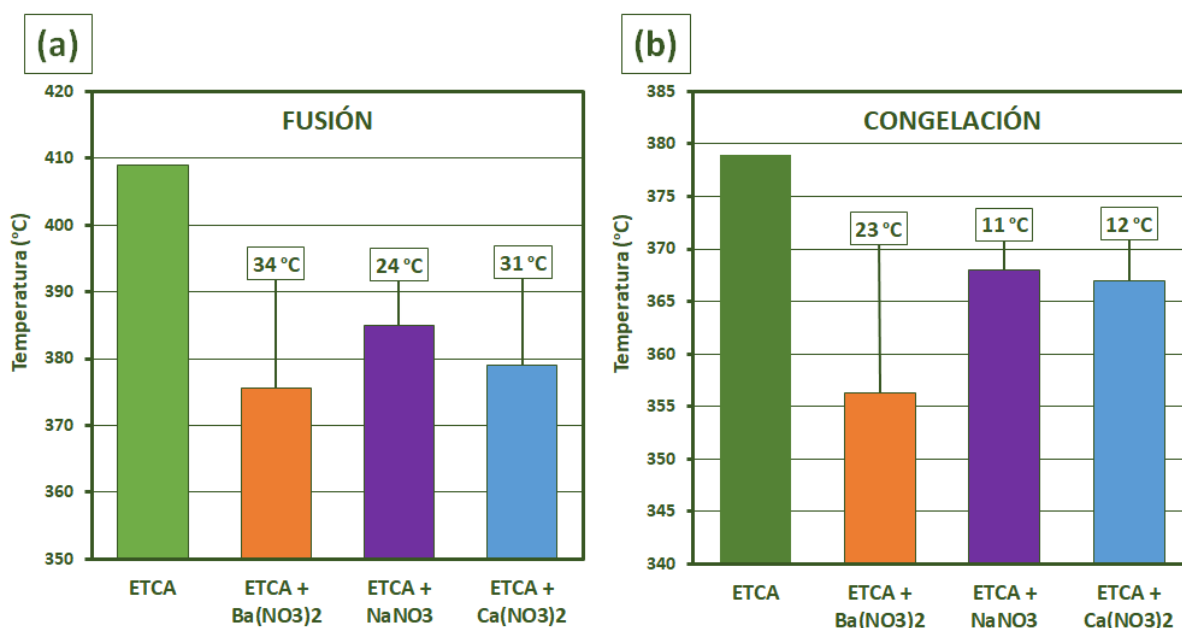


Figura 177. Temperatura de fusión (a) y de congelación (b), de las mezclas ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y mejora de las nuevas mezclas.

A la vista de los resultados, todas las nuevas mezclas reducen las temperaturas de fusión y congelación cuando las comparamos con la mezcla base ETCA. El fluido que proporciona una mayor mejora respecto a estas dos propiedades es la mezcla cuaternaria ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. La adición de un 5% de nitrato de bario supone una reducción del punto de fusión de 34 °C y del punto de congelación de 23 °C.

Al adicionar un 5% de nitrato de sodio sobre el ETCA, el punto de fusión disminuye 24 °C mientras que, el efecto en la congelación es menos acusado, reduciéndola en 11 °C.

El aditivo Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tiene un efecto intermedio con respecto a los del bario y el sodio. La adición de un 1,5% de nitrato de calcio reduce la fusión del ETCA 31 °C, similar a la reducción obtenida con el 5% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y reduce la congelación del ETCA en 12 °C, casi igual que la reducción que supone la adición del 5% de NaNO<sub>3</sub>.

Como se ha comentado, el objetivo inicial de realizar adiciones sobre el ETCA es reducir su temperatura de fusión y congelación, por lo que teniendo en cuenta sólo este aspecto la adición del 5% de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es la que supone la mayor mejora de todas las estudiadas. Sin embargo, para poder ser considerada como fluido termosolar, es necesario que el resto de sus propiedades físicas y térmicas tengan valores adecuados. Por tanto, antes de poder concluir si las nuevas mezclas son una mejor alternativa al ETCA es necesario caracterizarlas completamente.



### 6.3.3. Temperatura de degradación de las nuevas formulaciones

Antes de llevar a cabo la termogravimetría para determinar la temperatura de degradación de las nuevas mezclas cuaternarias, se sometió a todas ellas al pretratamiento definido para eliminar el agua presente en los carbonatos. En la *Figura 178* se muestran las curvas gravimétricas que muestran el porcentaje en peso de la muestra de cada uno de los fluidos en función de la temperatura. Se han incluido también las curvas correspondientes al pretratamiento.

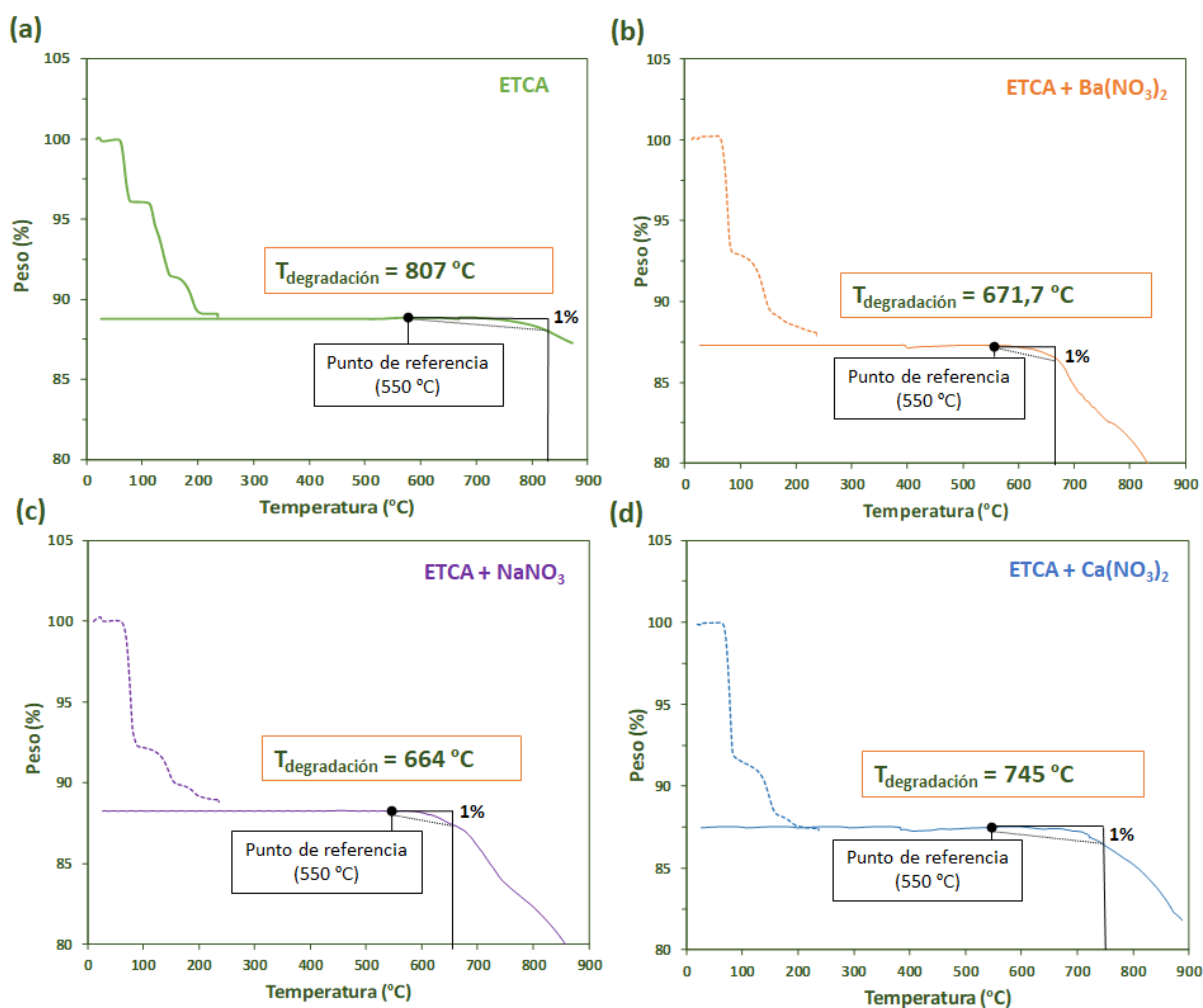


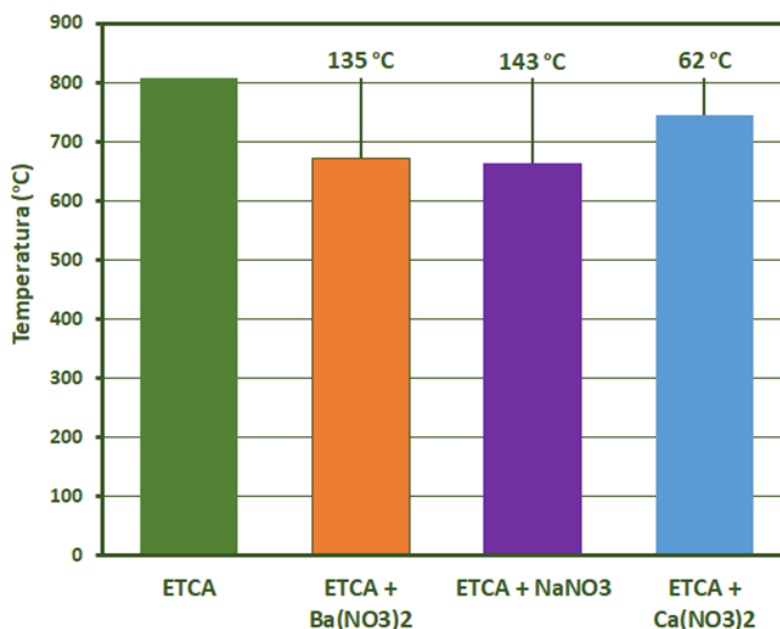
Figura 178. Curvas termogravimétricas con pretratamiento de las mezclas: (a) ETCA, (b) ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , (c) ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y (d) ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Como se puede ver, la pérdida de masa que se produce durante el pretratamiento es muy similar en todos los casos situándose entre el 10% y el 12,5%. No se observan diferencias entre el ETCA y las mezclas aditivadas por lo que se puede concluir que durante el pretratamiento los aditivos permanecen estables.

Para definir la temperatura de degradación, como ya se explicó, se ha tomado como punto de referencia la temperatura de 550 °C, ya que a esa temperatura las mezclas de carbonatos se encuentran en un estado estable tras haber fundido completamente y sin que se haya comenzado a producir su degradación. Una vez determinado el porcentaje de masa correspondiente a 550 °C, la temperatura de degradación se define como aquella a la cual se ha perdido un 1% de masa.

Las temperaturas de degradación de las tres mezclas desarrolladas: ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, además de la del ETCA se han indicado en la *Figura 178*. Como se puede ver, todas las adiciones realizadas al ETCA suponen una disminución de la temperatura de degradación. Esta disminución es muy elevada, siendo de 135 °C en el caso del ETCA + Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 143 °C en el ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y de 62 °C en el ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En todos los casos la reducción en la estabilidad supera la mejora que se había logrado mediante la reducción del punto de fusión del ETCA.

Para verlo de una manera más clara, en la *Figura 179* se pueden ver las temperaturas de degradación de las tres nuevas mezclas desarrolladas junto con la del ETCA base. Sobre la barra de cada uno de los tres aditivos, Ba(NO<sub>3</sub>), NaNO<sub>3</sub> y Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se indica la reducción de la estabilidad en grados centígrados.



*Figura 179. Temperatura de degradación de las mezclas ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y reducción de la estabilidad de las nuevas mezclas con respecto al ETCA.*

Aunque la reducción en la estabilidad del ETCA que suponen las adiciones es muy acusada es importante tener en cuenta que las temperaturas de degradación de las nuevas mezclas son altas si las comparamos con la Sal Solar que se utiliza actualmente en las plantas termosolares y que tiene temperaturas máximas de estabilidad alrededor de los 565 °C [106]. Diversos autores afirman que fluidos que permitan trabajar por encima de 650 °C lograrían aumentar de gran manera la eficiencia de la conversión eléctrica. Si además los nuevos fluidos se integran con un ciclo de Brayton en lugar de Rankine, es posible aumentar la eficiencia del área de generación eléctrica desde el 42% que se encuentra actualmente hasta valores alrededor del 50% [43-45, 351]. Por ello, es importante determinar el resto de propiedades físicas y térmicas de los nuevos fluidos desarrollados, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para evaluar si podrían suponer mejoras en la tecnología termosolar de torre actual.

#### 6.3.4. Densidad de las nuevas formulaciones

La densidad de las tres nuevas mezclas cuaternarias se determinó, igual que en el caso del ETCA, en el rango de temperaturas de 420 °C a 650 °C. Todas las muestras ensayadas fueron previamente sometidas al pretratamiento definido en esta tesis para eliminar los carbonatos hidratados. En la *Figura 180*, se muestran de manera conjunta los resultados de los tres fluidos desarrollados, así como los correspondientes al ETCA.

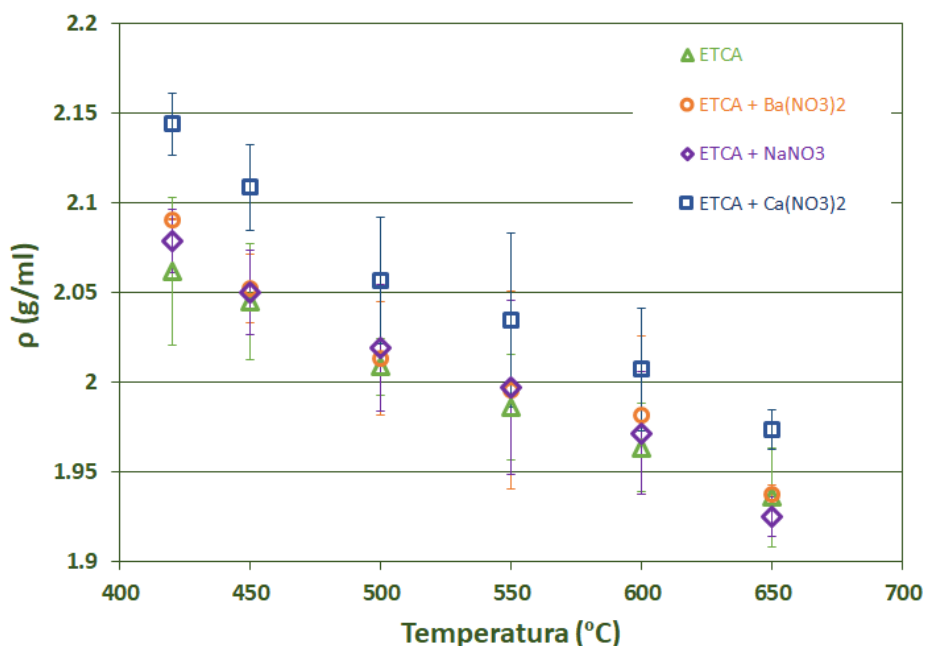


Figura 180. Valores experimentales de la densidad en el rango de temperaturas de 420 °C a 650 °C de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Como se puede ver, la densidad de todas las mezclas sigue la misma tendencia lineal descendente con la temperatura. El ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y el ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> presentan valores muy similares a los del ETCA a todas las temperaturas, por lo que la adición de estos nitratos no parece tener un impacto destacable en la densidad del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos. Sin embargo, si observamos los resultados obtenidos para el ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se puede ver que esta mezcla es más densa que el ETCA a lo largo de todo el rango de temperaturas. Bradshaw estudió el efecto de adicionar nitrato de calcio y de litio en la densidad de la mezcla 60% NaNO<sub>3</sub> + 40% KNO<sub>3</sub>. Encontró que el Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> producía un aumento de la densidad de la mezcla mientras que el LiNO<sub>3</sub> producía el efecto contrario [352].

En nuestro caso, se esperaría un aumento de la densidad similar o mayor por parte de las adiciones de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ya que la estructura de este compuesto es igual a la del nitrato de calcio mientras que su peso molecular es bastante superior (PM<sub>Ca</sub> = 40 g/mol; PM<sub>Ba</sub> = 137 g/mol). Sin embargo, como se puede ver en los resultados de la *Figura 180*, no se observa este efecto en los resultados del ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Igual que se hizo con el ETCA, en este caso, también se ha determinado una ecuación que permite calcular la densidad de cada una de las mezclas en función de la temperatura. De esta manera es posible extrapolar el cálculo de esta propiedad a temperaturas por encima de los 650 °C experimentales. En la *Tabla 35*, se recogen las ecuaciones de la densidad en función de la temperatura para las tres nuevas mezclas así como la correspondiente al ETCA.

*Tabla 35. Expresiones de la evolución de la densidad con la temperatura de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.*

Mezcla	Ecuación ( $\rho$ en g/ml; T en °C)	Coefficiente de correlación ( $R^2$ )
ETCA	$\rho = 2,286 - 0,0005 \cdot T$	0,9935
ETCA + Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\rho = 2,2375 - 0,0006 \cdot T$	0,9559
ETCA + NaNO <sub>3</sub>	$\rho = 2,3337 - 0,0006 \cdot T$	0,9854
ETCA + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\rho = 2,427 - 0,0007 \cdot T$	0,9728

Observando la tendencia de los datos de densidad con la temperatura, y teniendo en cuenta la literatura revisada en esta tesis, las ecuaciones se han determinado a partir de un ajuste lineal de

los datos. Las ecuaciones obtenidas, en la [Tabla 35](#), son muy similares, todas ellas con un coeficiente de correlación superior al 0,9.

En la [Figura 181](#) se muestra el ajuste lineal realizado de manera que se puede observar las desviaciones respecto a la linealidad supuesta para la densidad en las distintas mezclas.

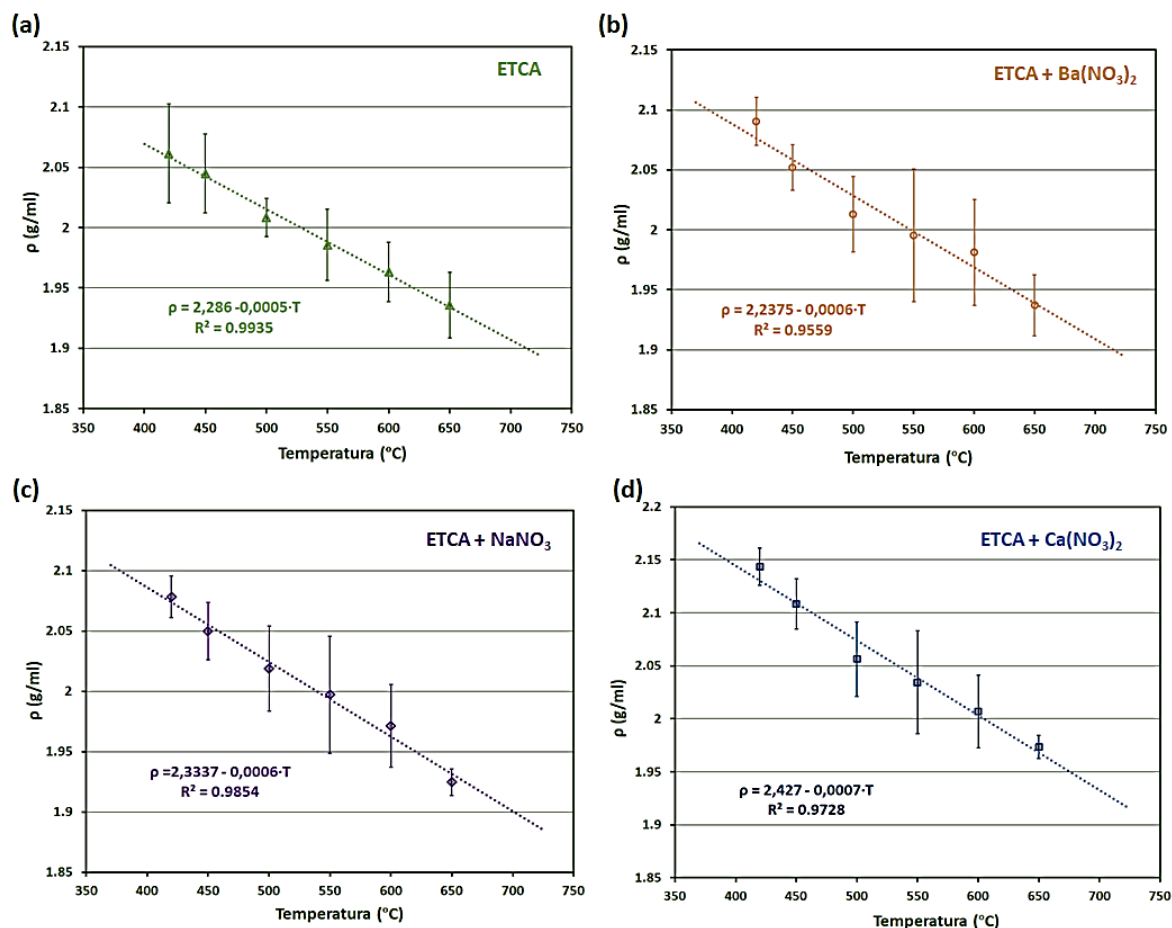


Figura 181. Valores experimentales de la densidad con la temperatura y su ajuste lineal para las mezclas: (a) ETCA, (b) ETCA + 5% $Ba(NO_3)_2$ , (c) ETCA + 5% $NaNO_3$  y (d) ETCA + 1,5% $Ca(NO_3)_2$

En la [Figura 181](#), vemos que aunque hay ligeras desviaciones, la densidad de todas las mezclas se ajusta a una ecuación lineal, donde la densidad va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura.

Como ya se comentó previamente, en el área industrial es común simplificar los cálculos y, cuando es posible, tomar valores medios de las distintas propiedades físicas y térmicas de los fluidos. En este caso, igual que se hizo con el ETCA, se ha calcula el valor medio de la densidad en el rango de temperaturas estudiado, y se ha determinado el error que se comete a cada temperatura

cuando se utiliza el valor medio en lugar del valor experimental. En la *Figura 182* se han recopilado todos estos valores.

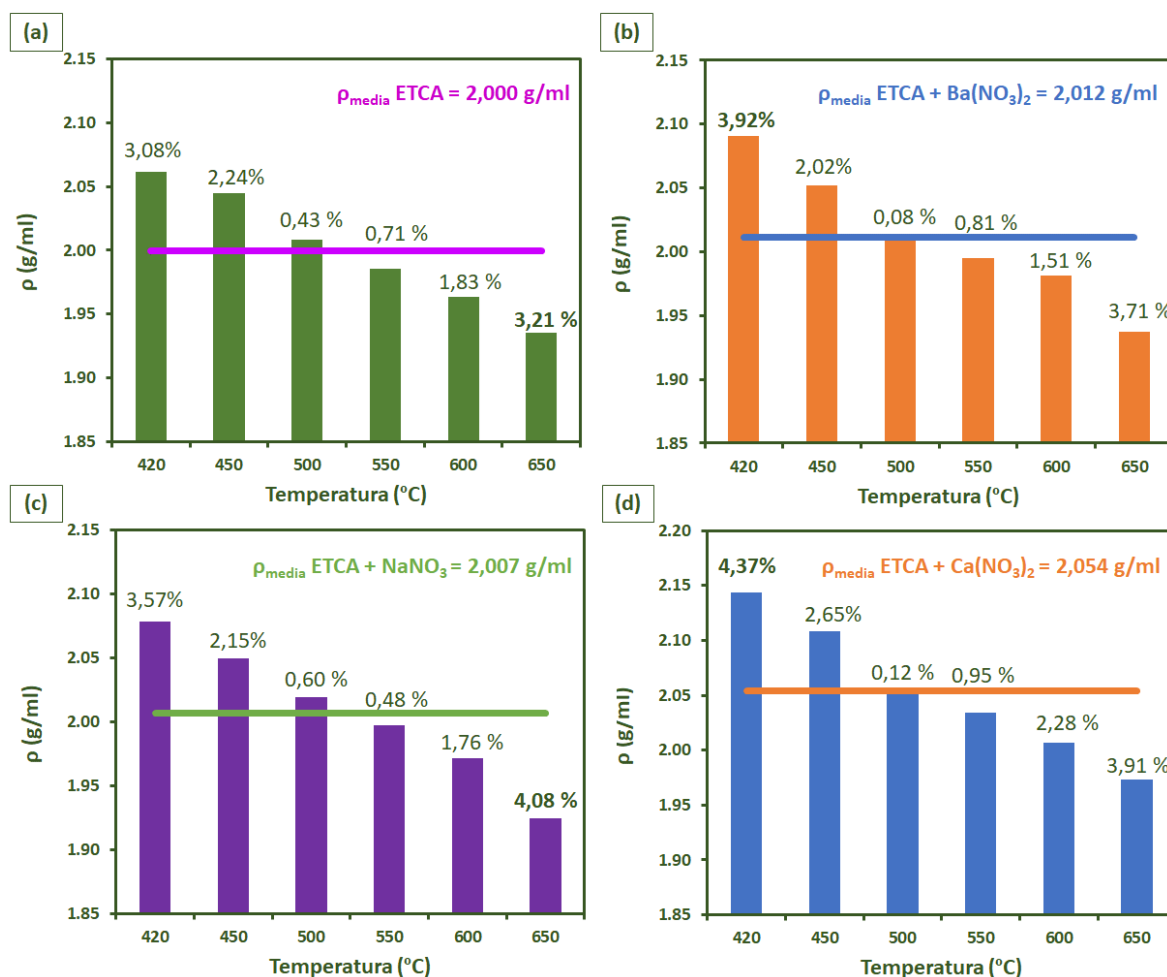


Figura 182. Valores experimentales de la densidad a distintas temperaturas, valor medio y % de desviación entre valores experimentales y valor medio para las mezclas: (a) ETCA, (b) ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (c) ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y (d) ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Los resultados indican que, en todos los casos, el mayor error se comete a temperaturas cercanas al punto de fusión de las mezclas (420 °C) y a la mayor temperatura experimental (650 °C). Esto es lógico ya que el cálculo del valor medio se encontrará siempre más cercano a aquellos valores intermedios y más alejados de los valores extremos. El error máximo que se cometería al utilizar el valor medio de la densidad en lugar del valor experimental, es de 3,21% en el caso del ETCA, 3,92% en el caso del ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4,08 en el caso del ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y 4,37 en el caso del ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Como ya se indicó, no se ha encontrado información acerca de los errores máximos admitidos a nivel industrial. En estos casos, quedaría a criterio de los

diseñadores/operadores de las plantas definir si es preferible utilizar la expresión en función de la temperatura o un valor medio de esta propiedad.

Tras el estudio de la densidad de las mezclas desarrolladas, se puede afirmar que la adición de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , y  $\text{NaNO}_3$  al eutéctico ternario de carbonatos alcalinos, no tiene un impacto destacable en esta propiedad cuando la comparamos con el ETCA sin adiciones. En ambos casos la diferencia entre sus valores de densidad y la del ETCA es inferior al 0,6%. El único caso donde se aprecia un aumento de la densidad a tener en cuenta es tras la adición de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . La densidad de la mezcla resultante es aproximadamente un 3% mayor que la del ETCA en el rango de temperaturas estudiado.

Como se explicó, en el caso de la tecnología de torre central, interesa que los fluidos tengan valores altos de densidad. A igualdad de capacidad de absorción de energía, un fluido más denso requiere menor volumen para obtener las mismas prestaciones. Este menor volumen incide directamente en el tamaño de los equipos de la planta, tanques de almacenamiento, bombas tuberías y en el receptor. Un tamaño más pequeño de receptor también necesitará un menor número de heliostatos en el campo solar. En conclusión, la densidad del fluido caloportador y de almacenamiento que se seleccione tiene un impacto económico directo en los costes de inversión de prácticamente la totalidad de la planta [103].

Por ello, se concluye, de las mezclas desarrolladas, el ETCA +  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , supone una mejora desde el punto de vista de la densidad cuando la comparamos con la sal base ETCA.

### **6.3.5. Calor específico de las nuevas formulaciones**

Debido a las limitaciones del calorímetro utilizado, el calor específico de los tres nuevos fluidos se determinó a 425 °C, 450 °C, 475 °C y 500 °C igual que se hizo con el ETCA. Las muestras fueron pretratadas previamente para eliminar los carbonatos hidratados.

En la *Figura 183* se muestran los valores de calor específico para las tres muestras y se han incluido también los correspondientes al ETCA para facilitar la comparación.

Los resultados muestran que las mezclas ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  tienen valores de calor específico más o menos cercanos al ETCA, especialmente entre 400 y 475 °C. A 500 °C se observa que mientras que el ETCA base y el ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  siguen mostrando una tendencia de aumento del calor específico con la temperatura, el calor específico del ETCA +  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  permanece aproximadamente constante.

La adición de  $\text{NaNO}_3$  tienen un claro efecto positivo sobre esta propiedad y los valores de calor específico de la mezcla  $\text{ETCA} + 5\%\text{NaNO}_3$  aumentan más de una décima con respecto a las otras mezclas para todas las temperaturas de ensayo.

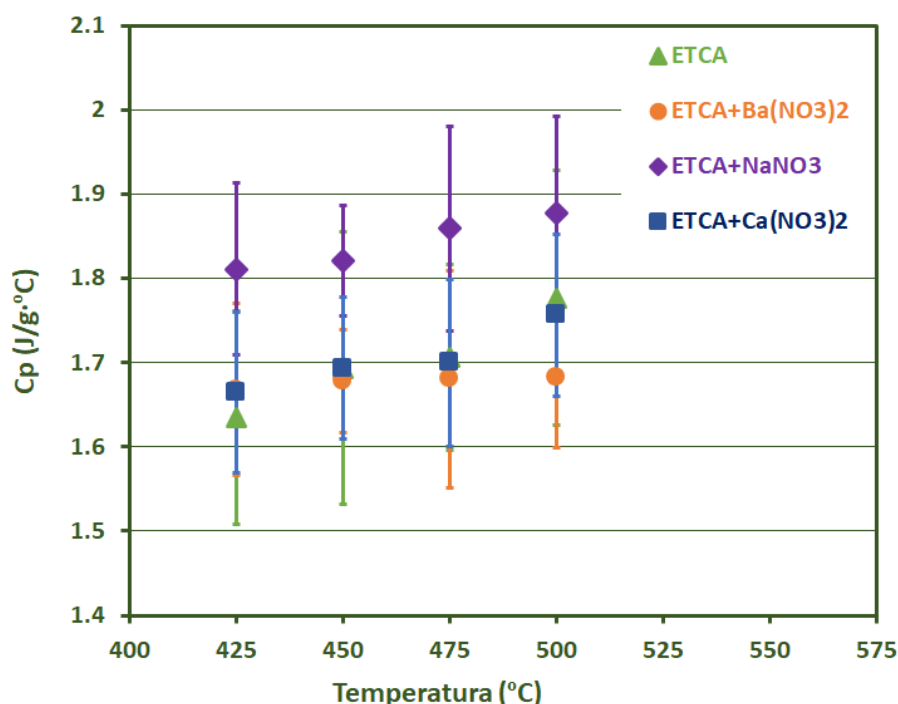


Figura 183. Valores del calor específico en el rango de temperaturas de 425 °C a 500 °C de las mezclas: (a) ETCA, (b) ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (c) ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y (d) ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Como ya se comentó, existe mucha controversia respecto a la evolución del calor específico con la temperatura en el caso de las sales fundidas en general y de los carbonatos fundidos en particular. En esta investigación, como se puede ver en la [Figura 183](#), los resultados obtenidos para cuatro mezclas independientes indican que el calor específico aumenta con la temperatura.

Igual que se hizo con el ETCA, se ha determinado la expresión lineal para cada una de las mezclas,  $\text{ETCA} + 5\%\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ETCA} + 5\%\text{NaNO}_3$  y  $\text{ETCA} + 1,5\%\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . De esta manera se proporciona una ecuación que permite extrapolar el cálculo del calor específico hasta las temperaturas de interés de estos fluidos en la industria termosolar. En la [Figura 184](#) se muestra el ajuste lineal realizado y en la [Tabla 36](#) se recogen las expresiones determinadas para las tres nuevas mezclas así como la correspondiente al ETCA. En todos los casos la tendencia de los resultados muestra un comportamiento lineal y los ajustes lineales tienen un coeficiente de correlación superior al 0,9, excepto en el caso del  $\text{ETCA} + 5\%\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , donde dicho coeficiente es menor.



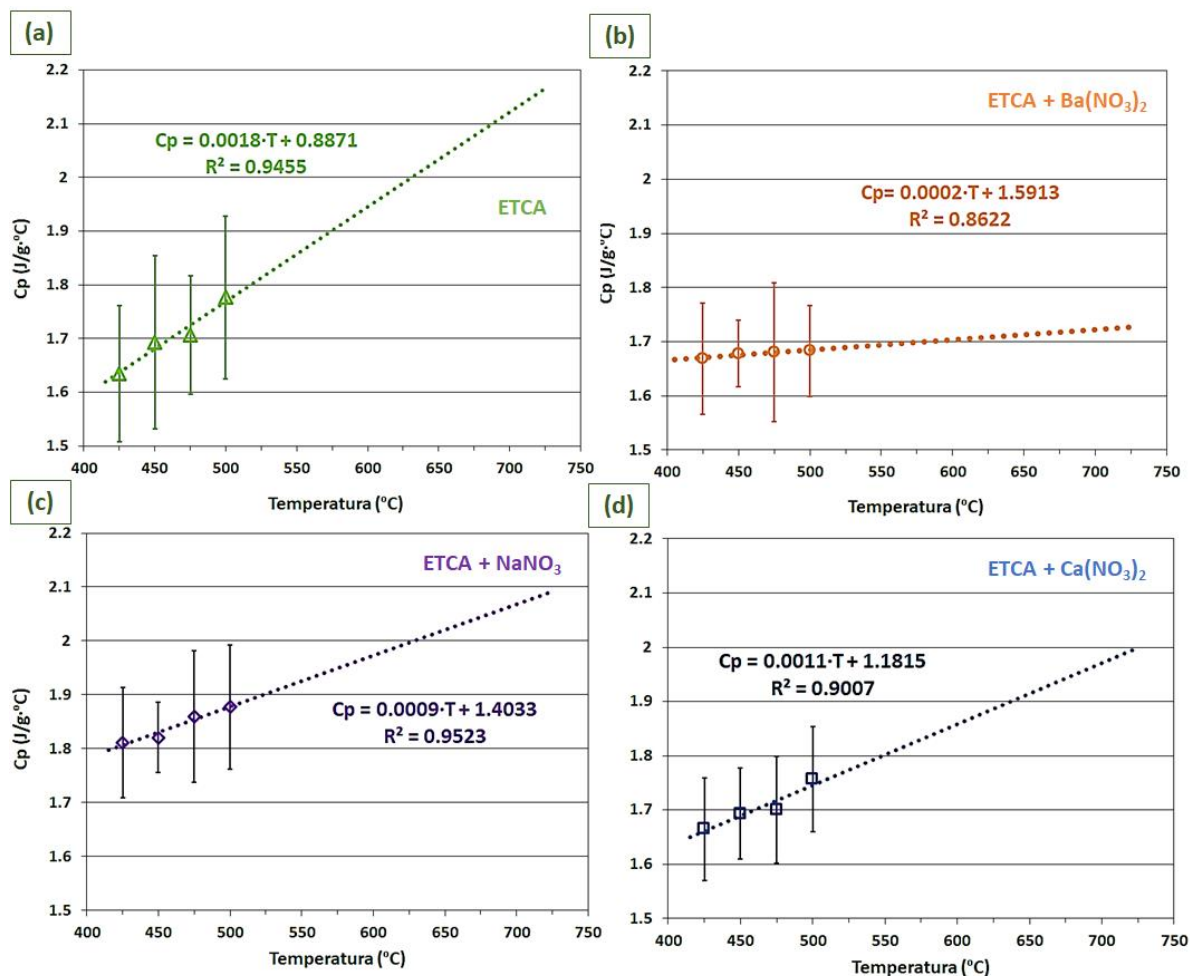


Figura 184. Valores experimentales del calor específico con la temperatura y su ajuste lineal para las mezclas: (a) ETCA, (b) ETCA + 5% $Ba(NO_3)_2$ , (c) ETCA + 5% $NaNO_3$  y (d) ETCA + 1,5% $Ca(NO_3)_2$

En la *Figura 184* se ha utilizado la misma escala para ver de una manera clara las diferencias que existen entre unas mezclas y otras. Como se puede ver en ella, la mezcla ETCA + 1,5% $Ca(NO_3)_2$  es la que tiene unos valores de calor específico más similares al ETCA tanto en los valores experimentales medidos como en los predichos a mayores temperaturas por la recta extrapolada.

Si nos fijamos en el ETCA + 5% $Ba(NO_3)_2$ , vemos que la  $C_p$  tiene un valor muy similar para las temperaturas 425 °C, 450 °C, 475 °C y 500 °C. Por ello, la recta de ajuste tiene una pendiente muy pequeña (Ver *Tabla 36*) que mantiene los valores de esta propiedad alrededor de 1,7 J/g·°C incluso cuando extrapolamos a temperaturas por encima de los 700 °C.

Tabla 36. Expresiones de la evolución del calor específico con la temperatura de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Mezcla	Expresión (Cp en J/g·°C; T en °C)	Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )
ETCA	$C_p = 0,0018 \cdot T + 0,8871$	0,9455
ETCA + Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$C_p = 0,0002 \cdot T + 1,5913$	0,8622
ETCA + NaNO <sub>3</sub>	$C_p = 0,0009 \cdot T + 1,4033$	0,9523
ETCA + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$C_p = 0,0011 \cdot T + 1,1815$	0,9007

Al observar los valores experimentales en la [Figura 183](#) concluíamos que la adición de NaNO<sub>3</sub> tenía un efecto positivo en el calor específico ya que se obtuvieron valores mayores que el ETCA para todas las temperaturas estudiadas. Sin embargo, como se puede ver en la [Figura 184](#) y en la [Tabla 36](#), cuando realizamos el ajuste a una recta, vemos que la pendiente resultante es menor que la correspondiente al ETCA e incluso que la del ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Esto implica que si extrapolamos a temperaturas por encima de 700 °C encontramos que los valores predichos de C<sub>p</sub> son mayores para el ETCA que para el ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>. Estos resultados, unidos a la controversia que encontramos en la literatura respecto a la evolución del calor específico en sales fundidas y sobre todo que extrapolar lleva siempre asociada una gran incertidumbre, hace que utilizar las rectas de ajuste determinadas deba hacerse con mucha precaución.

Cuando revisamos la bibliografía relativa a esta propiedad, encontramos que muchos autores recomiendan utilizar un valor medio del calor específico, incluso algunos de los que estudian esta propiedad a lo largo de varias temperaturas y que determinan una ecuación en base a los resultados [21, 106, 234, 235, 239, 353]. Por ello, en esta investigación se han determinado también valores medios del calor específico para cada una de las mezclas y se ha calculado el error que se comete a cada temperatura cuando se utiliza el valor medio en lugar del valor experimental. En la [Figura 185](#) se han recopilado todos estos valores.

Si tenemos en cuenta sólo los valores experimentales, los valores medios de calor específico resultantes indican que cuándo se hace una adición del 1,5% de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre el ETCA, ésta no tiene prácticamente ningún efecto sobre la propiedad y el valor medio de calor específico es el mismo que el del ETCA base. Por el contrario, la adición del 5% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> resulta en una disminución

del calor específico y en cambio un 5% de  $\text{NaNO}_3$  lleva asociada un aumento considerable cuando lo comparamos con la mezcla base.

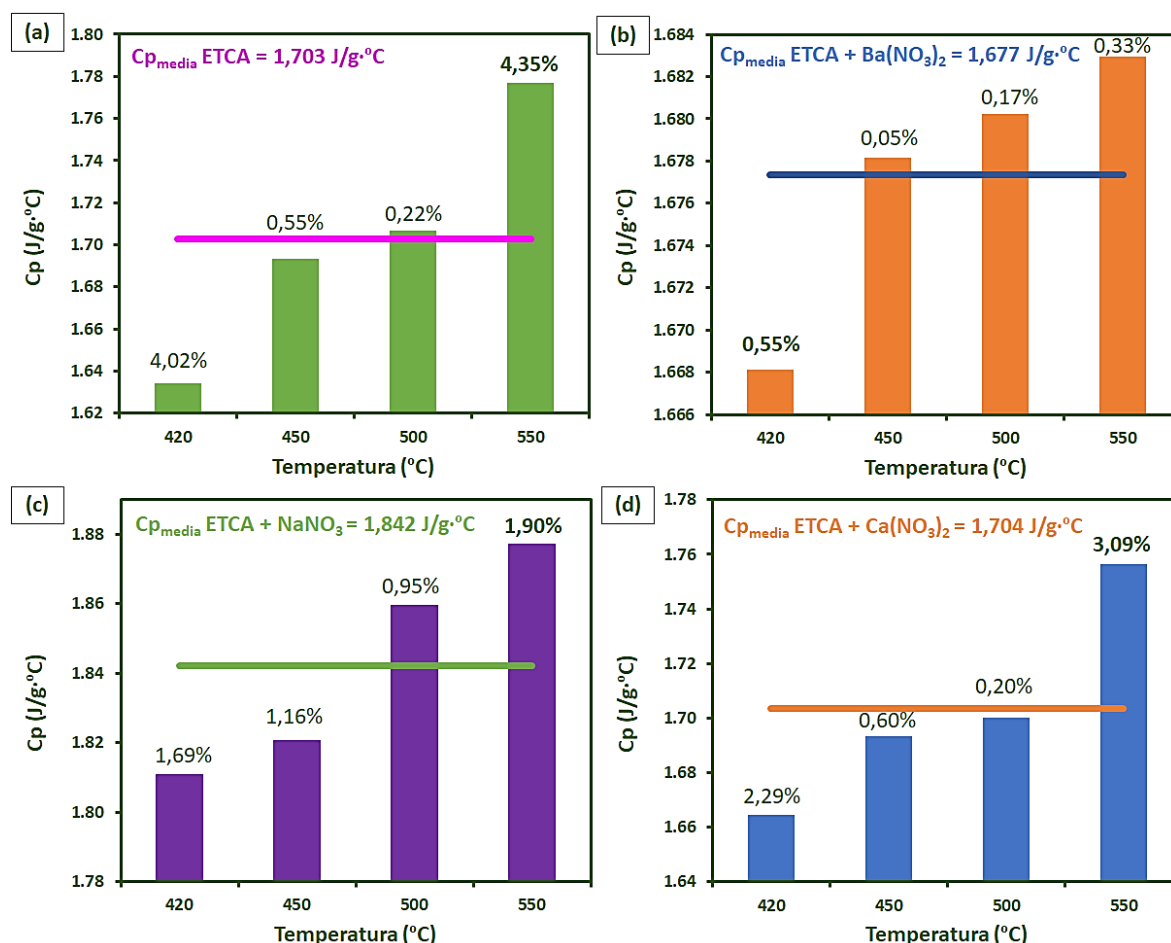


Figura 185. Valores experimentales del calor específico a distintas temperaturas, valor medio y desviación y % de diferencia entre valores medidos y valor medio para las mezclas: ETCA, ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

El error asociado a utilizar el calor específico medio con respecto a utilizar los valores experimentales varía de gran manera de unas mezclas a otras. En el caso del ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , que como ya se había observado tiene un valor de  $C_p$  muy similar independientemente de la temperatura, se comete un error máximo del 0,5%. Este valor aumenta hasta casi el 2% cuando hablamos de la mezcla ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y al 3% en la mezcla ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Como ya vimos en la [Sección 6.1.4](#) al estudiar el calor específico del ETCA, el error que se comete cuando utilizamos el valor medio calculado en lugar de los experimentales tenía un valor máximo del 4,35%, el mayor de todos los casos estudiados.

El calor específico medio se ha calculado a partir de los valores experimentales determinados en el rango de 425 °C a 500 °C, por lo que su utilización a mayores temperaturas lleva asociada una incertidumbre que debe ser tenida en cuenta.

Queda como una línea futura de investigación buscar mejoras a incluir en la técnica utilizada o explorar otras técnicas que permitan determinar el calor específico a temperaturas superiores. Esto es necesario para poder confirmar la exactitud tanto de las expresiones determinadas en esta tesis como la de los valores de calor específico medios.

### 6.3.6. Capacidad calorífica volumétrica y densidad energética de las nuevas formulaciones

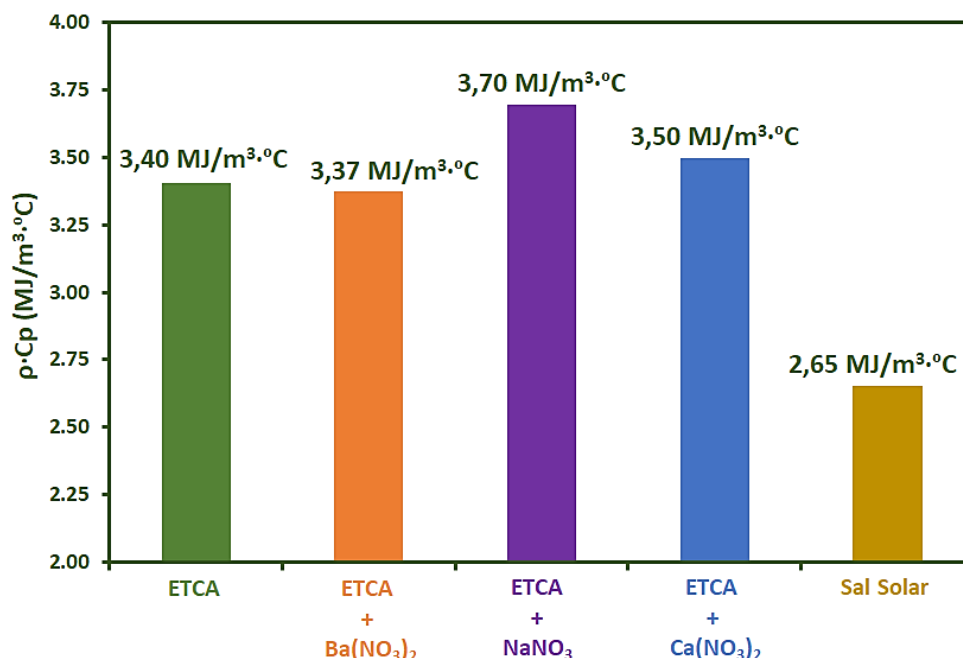
Igual que se hizo para el ETCA, también se ha calculado la capacidad calorífica volumétrica y la densidad energética (DE) de las nuevas formulaciones desarrolladas en esta investigación. Como ya se indicó, la capacidad calorífica volumétrica se calcula como el producto de la densidad y el calor específico. Para simplificar los cálculos, se han tomado los valores medios de estas dos propiedades, por tanto, los valores de la capacidad calorífica volumétrica determinados serán también valores medios independientes de la temperatura.

En la *Tabla 37* se recogen los valores medios de las propiedades físicas y térmicas involucradas en el cálculo de la densidad energética y la capacidad calorífica volumétrica.

*Tabla 37. Valores medios de densidad, calor específico, capacidad calorífica volumétrica y densidad energética de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Sal Solar*

	ETCA			ETCA + Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ETCA + NaNO <sub>3</sub>	ETCA + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sal Solar
$\rho_{\text{media}}$ (g/ml)	2.000	2.000	2.000	2.012	2.007	2.054	1.710
$C_{p_{\text{medio}}}$ (J/g·°C)	1.703	1.703	1.703	1.677	1.842	1.704	1.550
$\rho \cdot C_p$ (kJ/m <sup>3</sup> ·°C)	3405	3405	3405	3374	3697	3499	2651
$T_{\text{frio}}$ (°C)	450	450	450	400	400	400	250
$T_{\text{caliente}}$ (°C)	800	750	700	650	650	700	565
$\Delta T$ (°C)	350	300	250	250	250	300	315
DE (MJ/m <sup>3</sup> )	1192	1022	851	844	924	1050	835

En la *Figura 186*, se han representado los valores de la capacidad calorífica volumétrica del ETCA y las nuevas mezclas desarrolladas. Se ha incluido también el valor de este parámetro para la Sal Solar utilizada a día de hoy en las plantas termosolares de torre.



*Figura 186. Valores de la capacidad calorífica volumétrica media de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>, ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y la Sal Solar.*

Observando los datos de la *Tabla 37* se ve claramente que los nitratos fundidos (Sal Solar) tienen menor densidad y calor específico que los carbonatos fundidos. Esto resulta, como se muestra en la *Figura 186*, en que todas las mezclas estudiadas en esta investigación presentan una mejora en la capacidad de almacenamiento térmico por unidad de volumen. A nivel industrial, esto implica, que, ante un mismo rango de operación de la planta, el tamaño necesario de los equipos para almacenamiento de los fluidos sería menor y por tanto llevaría asociado un ahorro en la partida de inversión de la planta.

La densidad energética, como ya se explicó, es un parámetro que depende de la capacidad calorífica volumétrica y del rango de temperaturas de utilización de los fluidos. En la *Ecuación 172* se muestra la expresión para su cálculo:

$$DE = \rho \cdot C_p \cdot (T_{\text{frío}} - T_{\text{caliente}}) \quad \text{Ecuación 172}$$

Durante el cálculo de la DE del ETCA (ver *sección 6.1.5 Capacidad calorífica volumétrica y densidad energética del ETCA*) se consideraron tres rangos de temperatura donde las temperaturas máximas eran 700 °C, 750 °C y 800 °C. Como se vio en la *sección 6.3.3 Temperatura de degradación de las nuevas formulaciones*, las nuevas formulaciones ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> tienen un punto de degradación de 672 °C y 664 °C respectivamente, por lo que en su caso la DE se ha calculado para una temperatura máxima de 650 °C. Para el ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que se degrada alrededor de los 740 °C, se ha estimado la DE a 700 °C.

Respecto a la temperatura mínima de utilización de los fluidos, en el caso del ETCA se ha fijado en 450 °C. La reducción en la temperatura de fusión que suponen las adiciones de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> y Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> permite que la temperatura mínima de utilización de estos fluidos se defina en 400 °C.

En el caso de la Sal Solar, se ha utilizado el rango de temperaturas de operación de las plantas que está fijado en una temperatura mínima de 250 °C y una máxima de 565 °C.

En la *Figura 187* se recogen los valores de DE determinados para cada una de las mezclas.

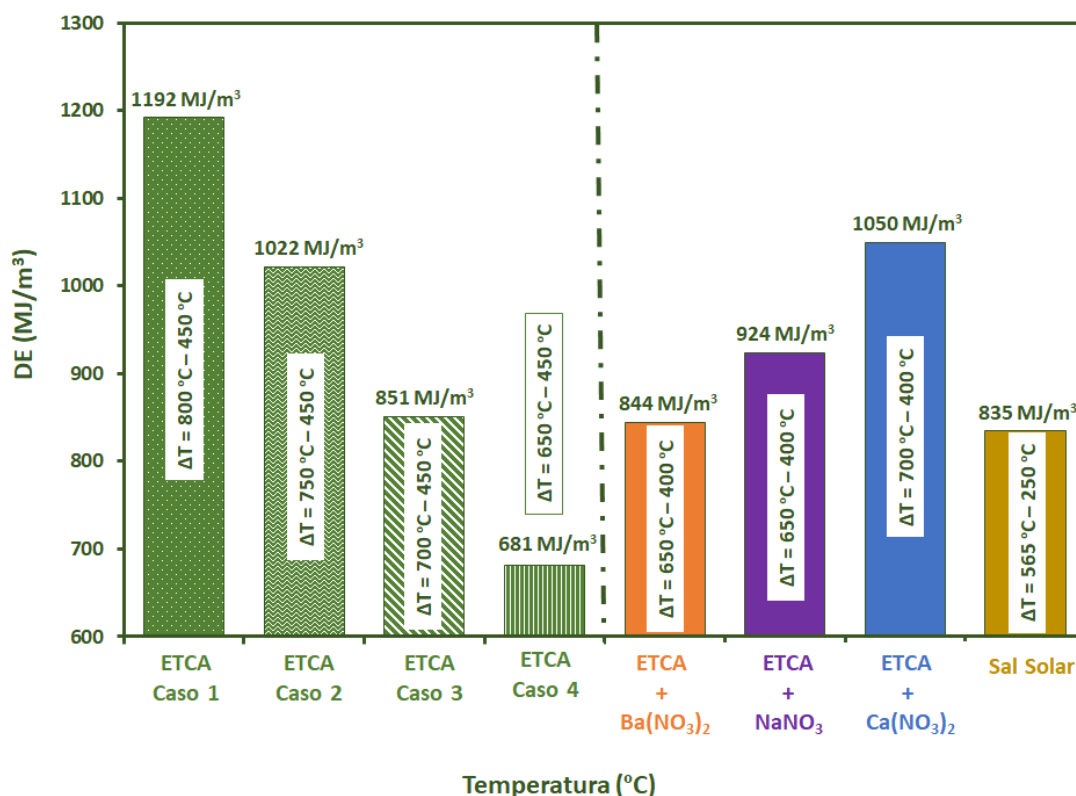


Figura 187. Valores de la densidad energética de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>, ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y la Sal Solar.

En la *Figura 187*, en cada una de las barras, se ha indicado el rango de temperaturas considerado así como el valor de la densidad energética. Los resultados muestran que, aunque el ETCA se puede utilizar hasta mayores temperaturas, algunas de las nuevas formulaciones proporcionan mejoras evidentes respecto a la densidad energética.

El ejemplo más claro es el correspondiente al ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Cuando utilizamos esta mezcla a 700 °C, la densidad energética que nos permite almacenar y/o transportar, es superior a la del ETCA a esta misma temperatura, pero también a la que proporciona el ETCA a 750 °C.

Algo similar ocurre con el ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> que, limitando la temperatura máxima a 650 °C frente a los 700 °C del ETCA, aumenta la DE en un 8,5%.

El ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tiene una capacidad calorífica volumétrica menor que el ETCA, por ello, y dado que el intervalo de temperaturas en el que se puede utilizar es también inferior, esta mezcla no supone en ningún caso una mejora respecto a la densidad energética cuando la comparamos con los resultados del ETCA.

Las tres formulaciones desarrolladas suponen una gran mejora cuando las comparamos con la sal que se utiliza actualmente en las plantas termosolares (Sal Solar). En todos los casos, el rango de temperaturas de operación máximo en el que se pueden utilizar las nuevas sales es inferior al correspondiente a la Sal Solar, sin embargo, su mejor capacidad calorífica volumétrica ( $\rho \cdot C_p$ ) tiene un impacto mucho mayor en la densidad energética. De esta manera, comparando con la Sal Solar, la utilización de la mezcla ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en el rango de 400 °C a 650 °C, supondría una mejora en la DE del 1%. En el caso de del ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>, utilizándola en el mismo rango de temperaturas que la anterior, la mejora de la DE es del 11%. El caso más favorable lo presenta la mezcla ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, cuya utilización en el rango de 400 °C a 700 °C implicaría que la densidad energética aumentaría un 25% con respecto a la Sal Solar.

La información más relevante que obtenemos de la *Figura 187* es que ninguna de las nuevas formulaciones tiene mejor densidad energética que el ETCA si este se utilizara entre 450 °C y 800 °C. Sin embargo, si la temperatura de operación máxima se limita a 700 °C, se obtendría un mayor rendimiento energético utilizando las mezclas (ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>) en lugar del ETCA base.

Se ha insistido en que para aumentar la eficiencia de la tecnología de torre central es necesario aumentar la temperatura máxima de las plantas. Es cierto que cuanto mayor sea la temperatura a la que llega el fluido caloportador a la entrada del área de electricidad, mayor es el

rendimiento de los ciclos termodinámicos (Rankine y Brayton en este caso). Sin embargo, hay que tener en cuenta que cuanto mayor es la temperatura, mayores son también los requerimientos de los materiales utilizados y que es necesario que haya tecnología desarrollada para soportar esas condiciones. Debido a esto, como se ha explicado en el estado del arte, actualmente la tecnología termosolar de torre está buscando aumentos de la temperatura por encima de los 650 °C con el fin de que la tecnología asociada pueda ser implementada en el corto plazo. Teniendo esto en cuenta, dos de las formulaciones desarrolladas en esta investigación, ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>, suponen grandes mejoras tanto sobre la Sal Solar, como sobre utilizar simplemente el ETCA sin ningún aditivo.

### 6.3.7. Viscosidad dinámica de las nuevas formulaciones

La viscosidad de las nuevas mezclas cuaternarias, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, fue determinada en el rango de temperaturas de 400 °C a 550 °C, cada 25 °C. Antes del ensayo de viscosidad, todas las muestras fueron sometidas al pretratamiento para eliminar los carbonatos hidratados.

En la *Figura 188*, se muestran de manera conjunta los resultados experimentales para la viscosidad de los tres fluidos desarrollados, así como los correspondientes al ETCA.

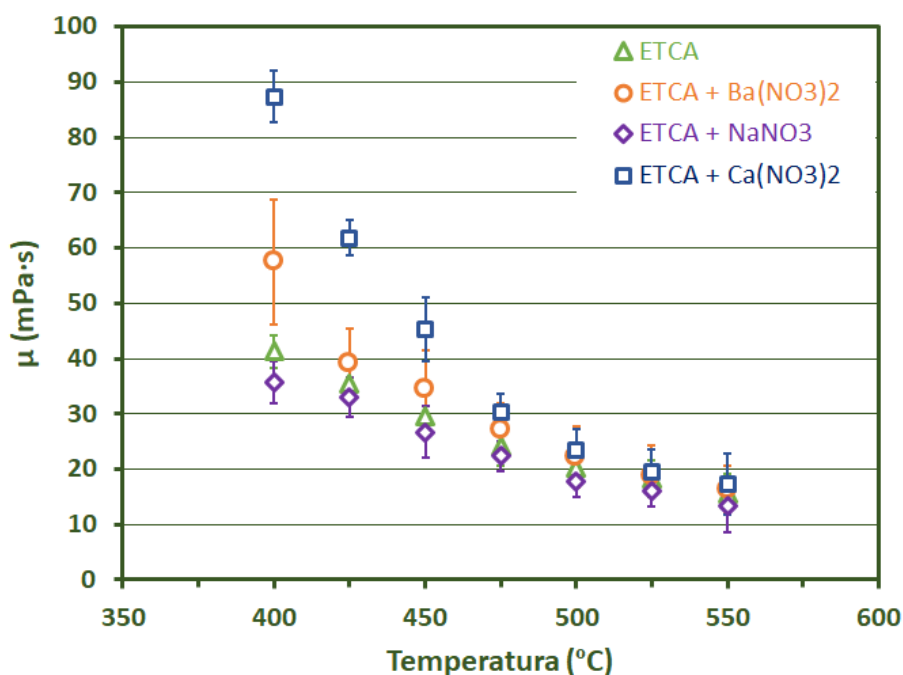


Figura 188. Valores medios experimentales de la viscosidad en el rango de temperaturas de 425 °C a 500 °C de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>, ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



La evolución de la viscosidad de todas las mezclas con la temperatura es similar a la que presenta el ETCA, que como ya vimos, sigue un comportamiento tipo Arrhenius. Por tanto, podemos afirmar que las adiciones no inducen un cambio en el comportamiento de esta propiedad con la temperatura.

Los resultados muestran que las mayores diferencias en la viscosidad de los distintos fluidos se presentan a bajas temperaturas y que una vez que superamos los 450 °C todas las mezclas tienen aproximadamente el mismo valor de viscosidad para cada una de las temperaturas medidas. Igual que ocurría con la densidad, encontramos que la mezcla con adiciones de nitrato de calcio presenta valores de viscosidad mucho más alto que las otras mezclas, especialmente cuando nos encontramos a temperaturas cercanas al punto de fusión. Bradshaw y Siegel observaron este mismo efecto cuando hicieron adiciones de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sobre mezclas de nitratos [354, 355]. A medida que aumenta el porcentaje de nitrato de calcio, aumenta la viscosidad, llegando a registrar valores por encima de 100 mPa·s cuando las mezclas están a temperaturas cerca de su punto de fusión (al tratarse de nitratos, estas se encuentran alrededor de los 200 °C). Aunque Bradshaw no profundiza en la explicación de este comportamiento, estipula como teoría que el efecto puede venir derivado de la estructura de las moléculas de nitrato de calcio. En ellas, el catión calcio tiene una forma esférica, mientras que los aniones,  $\text{NO}_3^{2-}$  se disponen de forma planar. Esto mismo ocurre con los otros nitratos que forman parte de sus mezclas ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{LiNO}_3$ ), pero en el caso del nitrato de calcio, el catión está unido a dos aniones. Bradshaw considera que esto puede, por un lado, reducir la capacidad de rotación de los aniones en esas moléculas y por otro, la adición de estas moléculas bianiónicas, interferir en el equilibrio espacial de cationes-aniones que existe en la mezcla [355]. Al aumentar la temperatura estos efectos se van haciendo menos apreciables debido a que las moléculas tienen mayor energía interna para contrarrestarlos. En esta investigación se da por válida esta teoría ya que es evidente que el nitrato de calcio introduce efectos claros tanto en la densidad como en la viscosidad del ETCA. En los resultados se ha observado un cierto aumento de la viscosidad también en la mezcla ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  a bajas temperaturas. El  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  tiene una estructura molecular equivalente a la del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , por lo que, si las suposiciones de Bradshaw son correctas, es coherente que esta adición implique efectos similares a los observados en el nitrato de calcio.

Dado que el objetivo de nuestro estudio es desarrollar fluidos que permitan su utilización a temperaturas superiores a 650 °C, se determinó una expresión de la viscosidad con la temperatura basada en los resultados obtenidos. En la *Figura 189* se puede ver de manera gráfica el ajuste a una

ecuación tipo Arrhenius para los resultados de las nuevas mezclas. Igual que se viene haciendo, se han incluido los resultados correspondientes al ETCA.

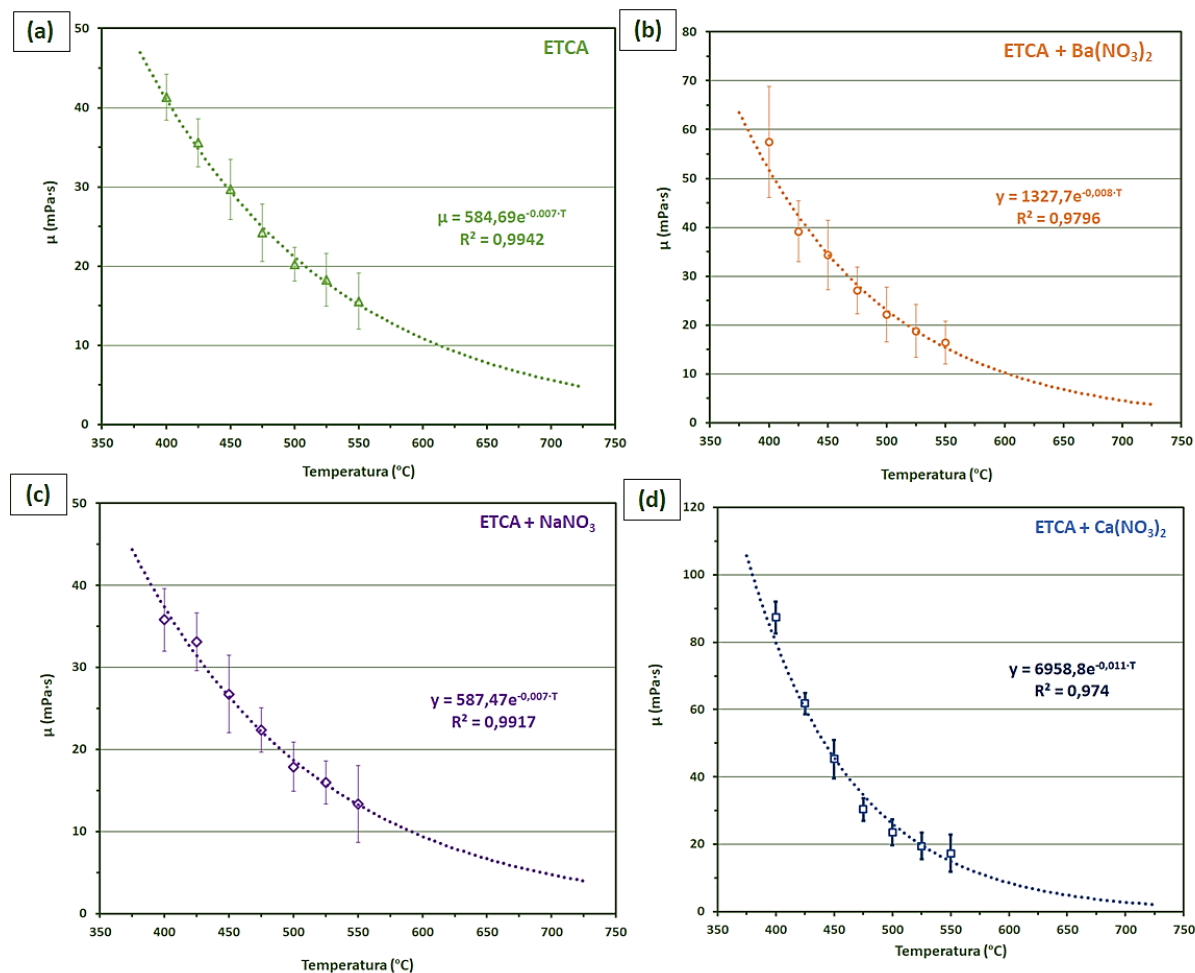


Figura 189. Valores experimentales de la viscosidad con la temperatura y su ecuación de ajuste para las mezclas: (a) ETCA, (b) ETCA + 5% $Ba(NO_3)_2$ , (c) ETCA + 5% $NaNO_3$ , (d) ETCA + 1,5% $Ca(NO_3)_2$

Como ya se ha explicado, la eficiencia de las bombas utilizadas en las plantas termosolares disminuye a medida que la viscosidad es mayor [356, 357], lo que se traduce que para mantener el mismo caudal de bombeo se requiere un mayor consumo eléctrico. Estas bombas están diseñadas para trabajar con viscosidades iguales o superiores a las del agua. En la sección dedicada al cálculo de la viscosidad del ETCA (ver [Sección 6.1.6 Viscosidad dinámica del ETCA](#)), se hizo referencia a un estudio de Shao et al. en el que estos investigadores determinaron que la eficiencia de las bombas utilizadas actualmente en la industria termosolar empezaba a disminuir de manera marcada a partir de 44 mPa·s [344]. El mayor valor de viscosidad para todas las mezclas se tiene justo tras la fusión, por lo que son a esas temperaturas cuándo mayores problemas se pueden tener en el bombeo y la circulación del fluido por la planta. En el caso del ETCA, el valor de viscosidad medido a 400 °C era de

41,3 mPa·s. La mezcla cuaternaria ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> tiene un valor máximo de viscosidad a esa temperatura de 35,8 mPa·s. Por tanto, estos dos fluidos no presentarían ningún problema desde el punto de vista de la viscosidad y podrían utilizarse con las bombas comerciales actuales.

Esto cambia en el caso de las mezclas ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que tienen un valor de viscosidad a 400 °C de 57,5 mPa·s y 87,4 mPa·s respectivamente. A 425 °C la viscosidad del ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ya se encuentra un valor de 39,2 mPa·s, pero el ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mantiene valores de viscosidad superiores a los 44 mPa·s definidos por Shao et al. hasta los 450 °C.

Esta información es relevante y tendría que ser cuantificado su impacto en el diseño de los equipos y los consumos energéticos ante una posible implantación de estos fluidos en las plantas termosolares.

En la *Tabla 38*, para facilitar su comparación, se han recogido las ecuaciones de ajuste de los cuatro fluidos así como sus coeficientes de correlación, que como se puede ver son superiores al 0,97 en todos los casos.

*Tabla 38. Expresiones para calcular la viscosidad dinámica en función de la temperatura de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.*

Mezcla	Ecuación ( $\mu$ en mPa·s; T en °C)	Coefficiente de correlación ( $R^2$ )
ETCA	$\mu = 584,69 \cdot \exp(-0,007 \cdot T)$	0,9942
ETCA + Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\mu = 1327,7 \cdot \exp(-0,008 \cdot T)$	0,9796
ETCA + NaNO <sub>3</sub>	$\mu = 587,47 \cdot \exp(-0,007 \cdot T)$	0,9917
ETCA + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\mu = 6958,8 \cdot \exp(-0,011 \cdot T)$	0,974

### 6.3.8. Viscosidad cinemática de las nuevas formulaciones

Una vez determinadas la densidad y la viscosidad dinámica de las nuevas formulaciones, igual que se hizo para el ETCA, se han calculado los valores experimentales de la viscosidad cinemática a las temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C ya que son las únicas temperaturas coincidentes para las que se han calculado la densidad y la viscosidad dinámica. La viscosidad cinemática depende de estas dos variables según la expresión de la *Ecuación 173*.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{Ecuación 173}$$

Los valores obtenidos están recogidos en la *Tabla 39*. Para poder dar la viscosidad cinemática en cm<sup>2</sup>/s ha sido necesario ajustar las unidades de la viscosidad dinámica, para ello se ha pasado de los mPa·s que se habían venido utilizando, a g/cm·s.

*Tabla 39. Valores de la viscosidad cinemática de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calculados a partir de los valores experimentales de densidad y viscosidad dinámica en el rango de temperaturas de 450 °C a 550 °C.*

ETCA				ETCA + 5%Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
Temperatura (°C)	μ (g/cm·s)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	ν (cm <sup>2</sup> /s)	Temperatura (°C)	μ (g/cm·s)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	ν (cm <sup>2</sup> /s)
450	0.251	2.061	0.12	450	0.363	1.968	0.18
500	0.177	2.036	0.09	500	0.243	1.938	0.13
550	0.124	2.011	0.06	550	0.163	1.908	0.09
ETCA + 5%NaNO <sub>3</sub>				ETCA + 1,5%Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
Temperatura (°C)	μ (g/cm·s)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	ν (cm <sup>2</sup> /s)	Temperatura (°C)	μ (g/cm·s)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	ν (cm <sup>2</sup> /s)
450	0.252	2.064	0.12	450	0.493	2.112	0.23
500	0.177	2.034	0.09	500	0.284	2.077	0.14
550	0.125	2.004	0.06	550	0.164	2.042	0.08

La desviación en los datos de viscosidad cinemática en cada caso se ha calculado a partir de los experimentales de la densidad y la viscosidad dinámica. En la *Figura 190* se pueden ver los datos junto con sus correspondientes barras de error. En base a estos se determinó una ecuación para

cada una de las mezclas que permite determinar la viscosidad cinemática con la temperatura. Todas ellas se han indicado en la *Figura 190*.

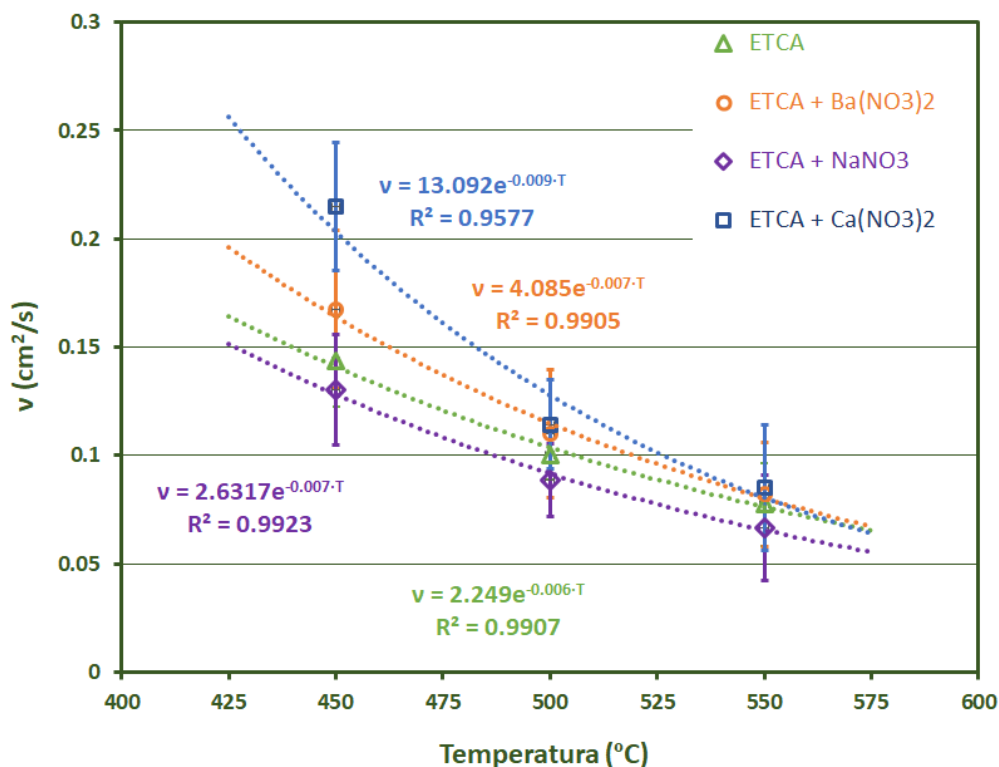


Figura 190. Viscosidad cinemática extrapolada de las mezclas: ETCA, ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en función de la temperatura. Calculada a partir de las ecuaciones de ajuste de la densidad y la viscosidad dinámica.

Como ya vimos para el ETCA, las ecuaciones resultantes para la viscosidad cinemática son exponenciales tipo Arrhenius ( $y = A \cdot e^{-BT}$ ), que lógicamente muestran la misma tendencia respecto a las mezclas que la viscosidad dinámica y que por tanto muestran mayores valores para las mezclas ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Este efecto es especialmente marcado en la primera de ellas y esto se ve reflejado en el factor preexponencial “A” de la ecuación, que es un orden de magnitud superior en la mezcla ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  que en el resto de los fluidos estudiados. Para facilitar su consulta se han recogido las ecuaciones para cada una de las mezclas en la *Tabla 40*.

Tabla 40. Expresiones para calcular la viscosidad cinemática en función de la temperatura de las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Mezcla	Ecuación ( $\nu$ en cm <sup>2</sup> /s; T en °C)	Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )
ETCA	$\nu = 2,249 \cdot e^{-0,006 \cdot T}$	0.9907
ETCA + Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\nu = 4,085 \cdot e^{-0,007 \cdot T}$	0.9905
ETCA + NaNO <sub>3</sub>	$\nu = 2,6317 \cdot e^{-0,007 \cdot T}$	0.9923
ETCA + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\nu = 13,092 \cdot e^{-0,009 \cdot T}$	0.9577

Es importante tener en cuenta que los valores de viscosidad cinemática han sido determinados en el rango de temperaturas de 450 °C a 550 °C. Esto significa que los valores de esta propiedad obtenidos con las expresiones de la *Tabla 40* fuera de este rango de temperaturas son extrapolados y llevan por tanto una gran incertidumbre asociada. Por ello, es importante un mayor desarrollo de las técnicas de medida que permitan la caracterización fiable de los fluidos a altas temperaturas.

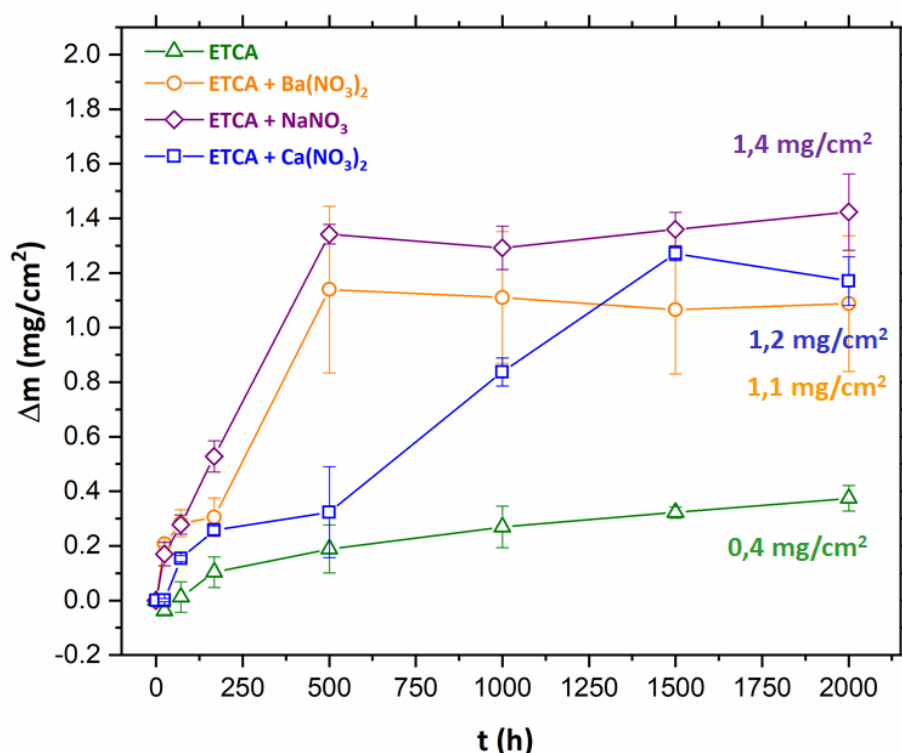
### 6.3.9. Estudio comparativo del carácter corrosivo de las nuevas formulaciones

Además de las propiedades físicas y térmicas de los nuevos fluidos, es importante determinar si las adiciones realizadas sobre el ETCA implican un aumento del carácter corrosivo del fluido. Para ello, se seleccionó el acero 310 estudiado en la sección anterior de esta tesis y se le sometió a un ensayo de larga duración (2000 horas) en contacto con las tres nuevas mezclas desarrolladas (ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) a una temperatura de 700 °C. Sobre las muestras de acero ensayadas se realizó un estudio gravimétrico y un estudio microestructural mediante SEM-EDX. Dado que el objetivo es determinar si mediante las adiciones se está influyendo en el carácter corrosivo del ETCA base, en todos los casos se ha tomado como referencia los resultados obtenidos durante el ensayo de larga duración del acero 310 en este fluido. Se ha seleccionado este acero debido a que ha sido el que mejor comportamiento ha mostrado durante

los estudios de corrosión en el ETCA. Por ello se le considera un buen candidato para llevar a cabo otros estudios más exhaustivos en contacto con carbonatos fundidos.

#### 6.3.9.1.1. Análisis gravimétrico del acero 310 en contacto con los fluidos ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante 2000 horas a 700 °C

Durante el estudio gravimétrico se registraron los pesos del acero 310 a 24, 72, 168, 500, 1000, 1500 y 2000 horas. Los resultados obtenidos para los tres nuevos fluidos y para el ETCA se recogen en la *Figura 191*.



*Figura 191. Resultados gravimétricos del acero 310 inmerso en las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tras 2000 horas a 700 °C.*

Lo primero que llama la atención de los resultados de la *Figura 191*, es que las curvas gravimétricas del acero 310 en los cuatro fluidos presentan una tendencia asintótica. Según los resultados de la *Figura 191*, durante las primeras horas de exposición se produce un aumento de masa con una tendencia más o menos lineal. Sin embargo, tras 500 horas de ensayo la ganancia de masa se ralentiza lo que es indicativo de la formación de una capa de productos de corrosión con carácter protector que minimiza la difusión de especies. Teniendo en cuenta los resultados ya analizados de la exposición del acero 310 en el ETCA (ver *sección 6.2.2.1*), se puede suponer que

durante las primeras 500 horas (etapa de iniciación) se produce la oxidación del hierro dando lugar a la hematita según la *Reacción 163*. Esto se va produciendo desde la parte más externa del acero, donde el hierro está en contacto con los carbonatos fundidos y va profundizando a medida que los iones óxido ( $O^{2-}$ ) difunden hacia el interior. La hematita es rápidamente atacada por los iones litio ( $Li^+$ ) y otros iones óxido dando lugar al óxido mixto  $LiFeO_2$  según la *Reacción 164*.



Durante esta primera etapa también se produce la disolución del cromo del acero en los carbonatos fundidos a través de la formación de cromatos solubles (*Reacción 165*).



Sin embargo, dado que se ha registrado ganancia de masa durante todos los ensayos del 310 en las cuatro mezclas de carbonatos, la formación de los cromatos es minoritaria en comparación con la formación de los óxidos de hierro. Esto es debido a que el óxido de litio – hierro ( $LiFeO_2$ ) tiene un alto carácter protector y al formarse evita la difusión del cromo hasta la interfase con los carbonatos fundidos donde se produciría su disolución. Este efecto protector, tendrá a su vez como consecuencia que el cromo que difunde desde el interior del sustrato se concentrará tras la capa de  $LiFeO_2$  y ahí será atacado por los iones óxido ( $O^{2-}$ ) y de litio ( $Li^+$ ) que han difundido desde el fundido. Este ataque da lugar al óxido mixto de cromo y litio ( $LiCrO_2$ ) según la *Reacción 166*.



Este compuesto tiene un alto carácter protector y según la hipótesis planteada, la formación de la capa interna de  $LiCrO_2$  es lo que provoca el inicio del comportamiento asintótico de las curvas gravimétricas del 310 en la *Figura 191*. A partir de ese momento, comienza una segunda etapa en el proceso de corrosión de este acero en la que seguirá creciendo la capa de óxidos tanto de  $LiFeO_2$  como de  $LiCrO_2$ , pero lo hará de una manera muy lenta debido a la limitación de difusión de especies a través de dichas capas.

Como se puede ver en la *Figura 191*, el acero 310 presenta ganancia de masa a lo largo de todo el tiempo de exposición y en todas las mezclas. Esta ganancia de masa es mayor en las tres nuevas formulaciones que en el ETCA base. Cuando comparamos la ganancia entre las tres mezclas



desarrolladas, se observa que el valor final en el caso del ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es muy similar. Si tenemos en cuenta el error asociado (ver barras de error en *Figura 191*) vemos que al final del ensayo, los resultados prácticamente se superponen. Aunque si observamos la tendencia general a lo largo de todo el estudio gravimétrico, son los resultados del 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y el ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> lo que tienen un comportamiento más similar a lo largo de todo el tiempo de ensayo.

Con los datos de ganancia de masa se estimó la tasa de corrosión gravimétrica (TC), cuyos datos se recogen en la *Tabla 41*.

*Tabla 41. Estimación de la tasa de corrosión gravimétrica del acero 310 en las mezclas ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

Acero austenítico 310 - 700 °C				
Fluido	(Δm/s)·10 <sup>3</sup> (g/cm <sup>2</sup> )	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	t (h)	TC (μm/año)
ETCA	0.4	7.9	2000	2.08
ETCA + 5%Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.1	7.9	2000	6.04
ETCA + 5%NaNO <sub>3</sub>	1.4	7.9	2000	7.90
ETCA + 1,5%Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.2	7.9	2000	6.50

Los resultados muestran que la tasa de corrosión gravimétrica estimada en el ETCA es entre tres y cuatro veces menor que la estimada para las mezclas ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Esto parece indicar una mayor corrosividad de los nuevos fluidos con respecto a la mezcla base, sin embargo, como ya se ha puesto de manifiesto en esta tesis, siempre es necesario complementar el estudio gravimétrico con otros análisis de las muestras ensayadas.

Teniendo en cuenta únicamente los resultados gravimétricos, la mezcla ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> es la más corrosiva frente al acero 310, ya que es la que implica una mayor ganancia de masa, y, por tanto, una mayor tasa de corrosión. Sin embargo, tras 2000 horas, la corrosión del acero en contacto con las mezclas ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>, parece haberse estabilizado, mientras que el 310 en ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> no muestra un comportamiento estable por lo que es posible que a mayores tiempos la tasa de corrosión fuera aumentando. Sería recomendable realizar ensayos de mayor duración de manera que se pudiera confirmar la estabilización del proceso de corrosión en las mezclas ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ver la evolución del acero 310 en la mezcla ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### 6.3.9.1.2. Análisis microestructural del acero 310 en contacto con los fluidos ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante 2000 horas a 700 °C

Tras las 2000 horas de ensayo a 700 °C, se analizó la microestructura superficial del acero 310 en contacto con las cuatro sales. En la *Figura 192* se muestran de manera conjunta las micrografías correspondientes a los cuatro ensayos.

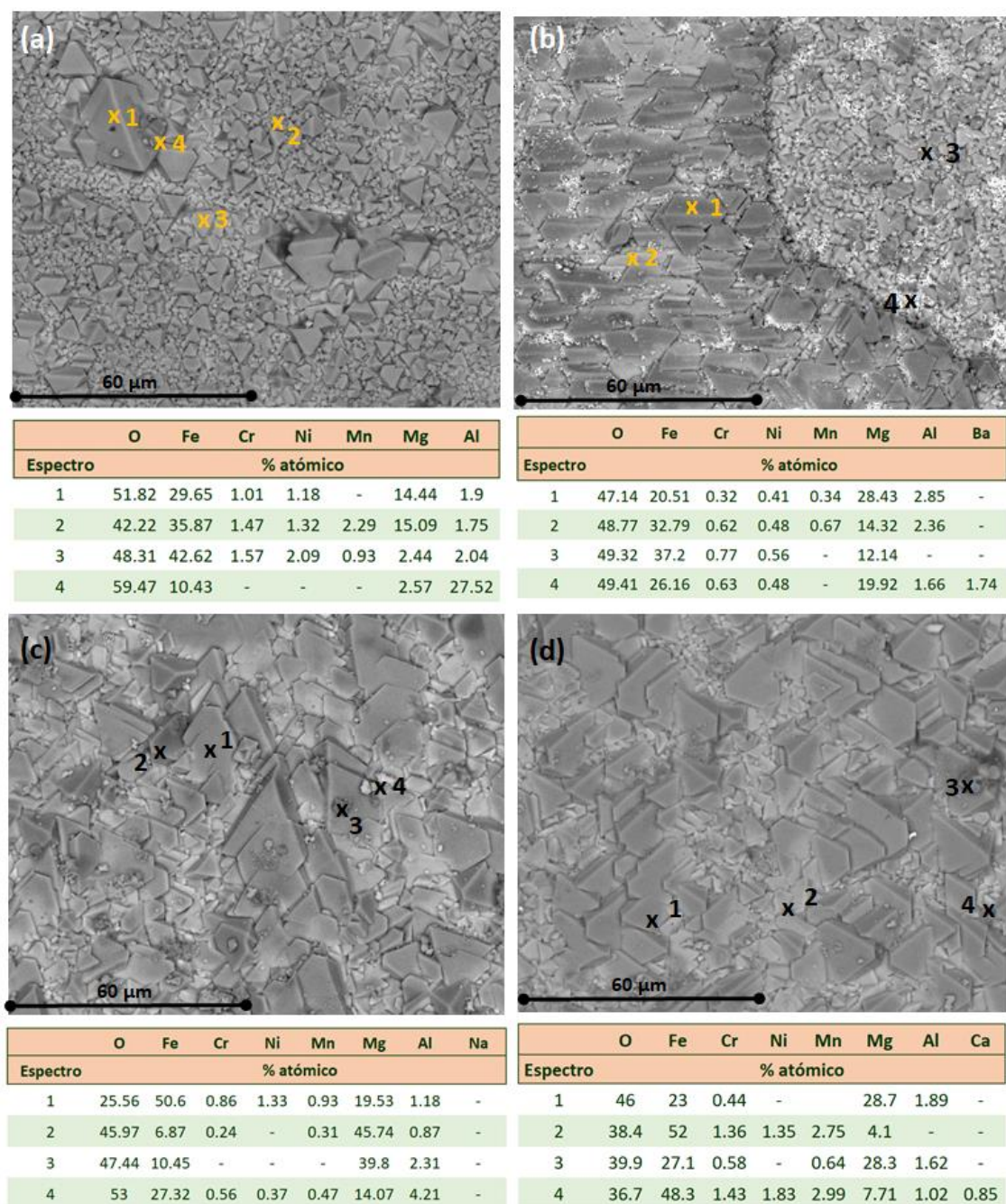


Figura 192. Micrografías superficiales y análisis elementales por SEM-EDX del acero 310 inmerso en las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tras 2000 horas a 700 °C. Aumentos: x1000

Todas las micrografías de la *Figura 192* se obtuvieron mediante el detector de electrones retrodispersados. Esto significa que las zonas más claras tienen en su composición más elementos pesados que las oscuras.

El aspecto general de la superficie del acero 310 en todas las mezclas es similar, y está formado principalmente por dos tipos de cristales. Unos son de gran tamaño, con forma geométrica y alargada y de tonalidad más oscura. Los segundos son más pequeños, con formas tetraédricas y color más claro. Se observa una mayor densidad de cristales de gran tamaño sobre el acero expuesto a las mezclas ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que en la superficie del 310 inmerso en el ETCA base.

En el acero 310 expuesto al ETCA, el análisis en distintos puntos de la superficie (*Figura 192(a) Espectros 1, 2 y 3*) muestra que están formados principalmente por oxígeno, hierro y magnesio. Se detecta también la presencia de los otros macroaleantes (cromo y níquel) y de aluminio. Los Espectros 1 y 2, correspondientes a cristales de mayor tamaño, tienen un contenido mayor de magnesio que la zona del *Espectro 3*. Se encuentran también cristales donde la impureza mayoritaria es el aluminio (*Espectro 4*).

Esta misma tendencia en la composición se observa en la superficie del acero 310 expuesto a la mezcla ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*Figura 192(b) Espectros 1 - 4*). Aunque llama la atención que la concentración de magnesio, en prácticamente todos los análisis, es superior a la observada en el ETCA. A pesar de que el fluido tiene una concentración de nitrato de bario del 5%, prácticamente no se observa presencia de este elemento. Únicamente se observan restos en la zona donde se ha realizado el análisis *Espectro 4*. Su apariencia parece indicar que están superpuestos en la superficie y que no están formando parte de productos de corrosión. Esto indica que el bario no es un elemento muy reactivo en las condiciones de la experimentación.

Los análisis de los productos de corrosión superficiales del acero 310 en el ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> (*Figura 192(c) Espectros 1 - 4*), muestran de manera similar cristales formados por óxidos de hierro y magnesio con una cierta presencia de aluminio. En este caso, la concentración de magnesio encontrada parece superior a las anteriores. En ningún caso se ha detectado la presencia de sodio en la superficie del acero. Esto es coherente con lo esperado, ya que, aunque el ETCA base tiene sodio en su composición, en ningún caso a lo largo de la tesis se ha encontrado este elemento formando parte de los productos de corrosión. Esto es debido a la presencia de litio, que debido a su mayor electronegatividad, reacciona preferentemente antes que el sodio [143-145].

Los resultados del análisis de la superficie del acero 310 en el ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*Figura 192(d) Espectros 1 - 4*) son muy similares a los anteriores. En ellos, encontramos puntos donde el hierro es el elemento principal de los cristales con concentraciones alrededor del 50% atómico (*Espectros 2 y 4*), mientras que en otros este porcentaje disminuye hasta el 25% atómico aumentando proporcionalmente el magnesio. Tampoco en este caso encontramos prácticamente presencia de calcio en la superficie del acero, excepto en el *Espectro 4*, donde el calcio aparece en una proporción muy baja (0,85% atómico).

Los resultados del análisis microestructural y composicional del acero 310 en las cuatro sales muestra que la capa externa de productos de corrosión está formada principalmente por óxidos mixtos de hierro y magnesio, con presencia de aluminio en todos los casos.

Las adiciones de nitratos a la mezcla base ETCA parecen aumentar la reactividad de las impurezas, especialmente del magnesio, ya que se han encontrado mayores concentraciones de este elemento en la superficie del acero 310 inmerso en las mezclas ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Siguiendo con el análisis microestructural, tras el estudio superficial se procedió a analizar el aspecto y la composición a lo largo de la capa de productos de corrosión.

En la *Figura 193*, se muestran conjuntamente las micrografías de la sección transversal del acero 310 después de estar inmerso durante 2000 horas en las mezclas ETCA (*Figura 193 (a)*), ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*Figura 193 (b)*), ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> (*Figura 193 (c)*) y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*Figura 193 (d)*). Todas las micrografías han sido realizadas mediante el detector de electrones retrodispersados.

Como se puede ver, el espesor metalográfico es acorde a los resultados gravimétricos, de manera que el acero 310 en contacto con el ETCA presenta 12 µm de espesor afectado, mientras que en el caso del 310 en el ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> el espesor de la capa de productos de corrosión es de alrededor de 20 µm. El mayor espesor afectado, 28 µm, lo mostró el acero 310 inmerso en el ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>.

El aspecto de la capa de corrosión es muy similar en todos los casos, con signos de corrosión interna que penetra en el sustrato. Como ya ocurría en todas las aleaciones estudiadas, hay una capa fina oscura en la interfase [productos de corrosión – sustrato sin afectar] que con toda probabilidad estará constituida por especies ricas en cromo. El resto de la capa superior tiene una tonalidad más clara, y según los resultados previos, estará formada principalmente por LiFeO<sub>2</sub> y NiO, con altas concentraciones de magnesio y presencia también de aluminio en su parte más externa.

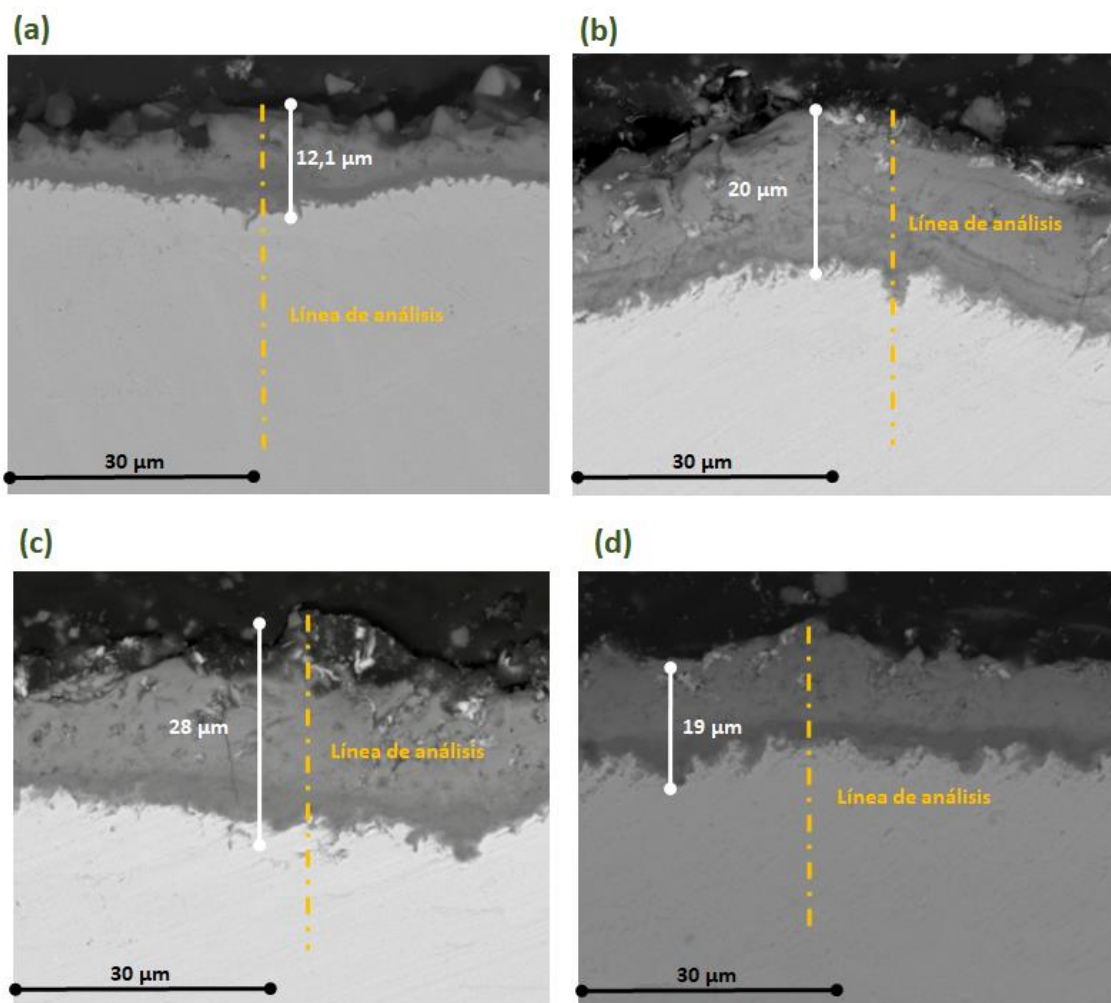


Figura 193. Micrografías de la sección transversal por SEM-EDX del acero 310 inmerso en las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tras 2000 horas a 700 °C. Aumentos: x2000

En el caso del acero 310 en contacto con los tres nuevos fluidos, se observa una zona justo en la parte exterior de tonalidad más brillante, que no se observa en el sustrato en contacto con el ETCA. Esto podría coincidir con la mayor presencia de magnesio en la superficie del acero 310 expuesto a las sales aditivadas que se ha observado durante los análisis superficiales. Para confirmar qué elementos se concentran en esa parte externa, se muestran en la [Figura 194](#) los análisis lineales realizados en la sección transversal de las cuatro muestras de acero 310 ensayadas.



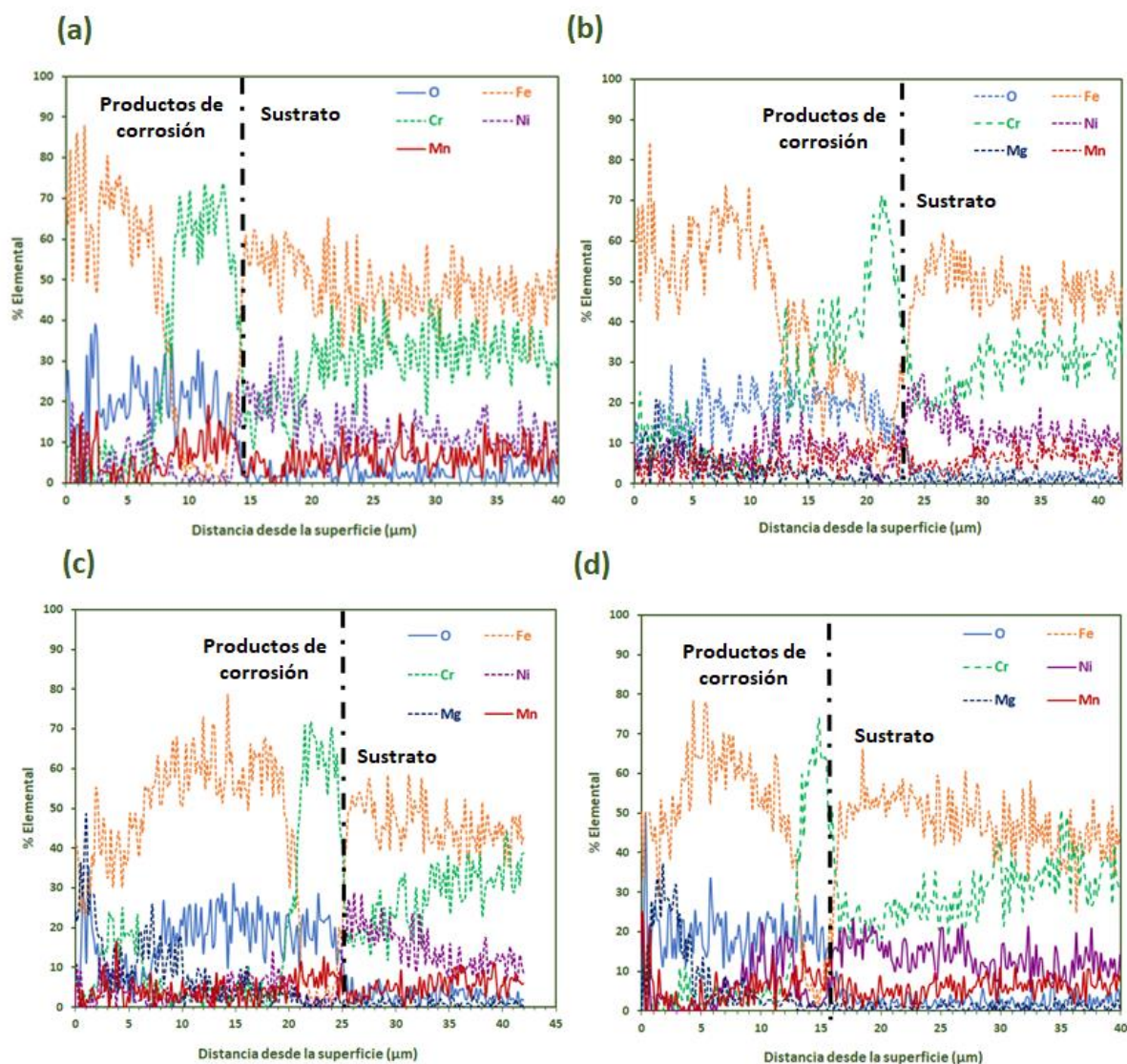


Figura 194. Análisis lineales de la sección transversal por SEM-EDX del acero 316 inmerso en las mezclas: ETCA, ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tras 2000 horas a 700 °C. Aumentos: x2000

Como se esperaba, la principal diferencia que encontramos en la composición de la capa de productos de corrosión del acero 316 cuando ha estado expuesto al ETCA o a los fluidos ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es la presencia de altas concentraciones de magnesio en la superficie de las probetas expuestas a estos últimos. En los análisis lineales no se ha detectado la presencia de aluminio en la parte más externa ni tampoco magnesio en la superficie del acero 316 expuesto al ETCA base. Sin embargo, los análisis de la superficie han confirmado su presencia. Esto puede ser debido a que el análisis se haya llevado a cabo justo en una zona donde no había presencia de estos elementos o ésta es demasiado baja en comparación con el resto de elementos para que el análisis EDX lo detecte con claridad.

Aparte del contenido en magnesio de los productos de corrosión, los resultados de la [Figura 194](#) muestran que en el ETCA, la capa de productos de corrosión del 310, aparte de tener un menor espesor, está formada por una zona rica en hierro y una zona rica en cromo que están casi en la misma proporción, aunque la de hierro es mayor. En el caso de los tres nuevos fluidos también encontramos esta distribución de zonas, pero la formada mayoritariamente por hierro ocupa una proporción de la capa de productos de corrosión mucho mayor que la de cromo, aproximadamente en proporción 4 a 1. Esto es señal de que los productos de corrosión que se van formando en las mezclas ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> son mucho menos protectores y permiten que el hierro difunda más fácilmente desde el sustrato y que las especies corrosivas (O<sup>2-</sup> y Li<sup>+</sup>) lo hagan desde el seno del fluido al interior.

Los resultados parecen indicar una alta concentración de magnesio en todos los nitratos utilizados como aditivos, sin embargo, si nos fijamos en la [Tabla 42](#), que recoge las impurezas contenidas en cada uno de los fluidos, queda claro que la concentración del magnesio no está relacionado con los aditivos ya que es el ETCA el que tiene un mayor contenido de este elemento.

Tabla 42. Contenido en impurezas de las mezclas de carbonatos estudiadas en esta investigación

		Mezcla			
		ETCA	ETCA + Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ETCA + NaNO <sub>3</sub>	ETCA + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Impureza	Cl <sup>-</sup> (ppm)	1749	1664	1665	1725
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	434	412	415	428
	Ca (ppm)	149	142	141	146
	Al (ppm)	18	17	17	17
	Mg (ppm)	99	95	94	98

Sin embargo, aunque la concentración de magnesio no varía, sí lo hace la forma en que este elemento se incorpora a la mezcla. En el caso de los carbonatos, el magnesio se encuentra principalmente como carbonato de magnesio (MgCO<sub>3</sub>), mientras que en los nitratos lo hace como nitrato de magnesio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

El Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comienza a descomponer a los 290 °C [168] mientras que el MgCO<sub>3</sub> lo hace alrededor de los 350 °C [161], lo que hace que a mayores temperaturas la degradación del primero se acelere más rápidamente. Además, el carbonato de magnesio lo hace siguiendo la [Reacción 178](#) y dando lugar al óxido de magnesio [161].



Mientras que el nitrato de magnesio lo hace siguiendo la *Reacción 179* [168]:



Esto quiere decir, que mientras que los dos compuestos liberan óxido de magnesio, la descomposición del nitrato de magnesio incorpora también oxígeno al fundido. Este oxígeno reaccionará con los carbonatos según la *Reacción 180* o la *Reacción 181*, contribuyendo a aumentar la concentración de aniones de oxígeno y, por tanto, la corrosividad del medio.



El óxido de magnesio es realmente el compuesto activo que reacciona con la hematita que se forma en la superficie de los aceros.



El MgO, compite con el  $\text{Li}_2\text{O}$ , que sigue el mismo mecanismo de reacción (ver *Reacción 183*) para formar el óxido de litio hierro ( $\text{LiFeO}_2$ ) de carácter protector.



Debido a la degradación más rápida del nitrato de magnesio, la concentración de MgO es mayor cuando la mezcla de carbonatos está aditivada con nitratos. Esto hace que ralentice la formación de la capa protectora de  $\text{LiFeO}_2$ , provocando una mayor difusión del cromo al exterior y un mayor avance de la corrosión hacia el interior del sustrato. A esto hay que añadir la incorporación de oxígeno al fundido procedente de la descomposición del  $\text{Mg(NO}_3)_2$ , que aumenta la corrosividad del medio.

Por otro lado, es importante tener en cuenta que la estabilidad de los nitratos es inferior a la de los carbonatos [185, 358]. Esto quiere decir, que mientras que la descomposición de los carbonatos (*Reacción 184*) se produce muy poco, parte de los nitratos aditivados al ETCA base sí se degradan incorporando iones óxido al fundido (*Reacción 185*) y haciendo que aumente el poder corrosivo de las mezclas.

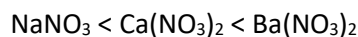




En conclusión, tras el análisis de los resultados obtenidos, se puede afirmar que las adiciones de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  al ETCA aumentan del poder corrosivo de la mezcla base. De manera general la ganancia de masa y el espesor afectado del acero 310 es más del doble cuando está en contacto con las nuevas mezclas que cuando está inmerso en la mezcla base. La hipótesis establecida en esta investigación respecto a este comportamiento se fundamenta en dos aspectos:

1. El magnesio procedente de los nitratos se incorpora a la mezcla como  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Este compuesto es menos estable que el carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ), por lo que se degrada más rápidamente dando lugar a  $\text{MgO}$  y oxígeno. La mayor presencia de  $\text{MgO}$ , que es un compuesto altamente reactivo con la hematita, hace que la formación de óxidos protectores se ralentice. El oxígeno liberado al medio aumenta la corrosividad de las mezclas.
2. Parte de los nitratos se degradan generando iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), y haciendo que las mezclas ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y ETCA + 1,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sean más corrosivas que el ETCA sin adiciones.

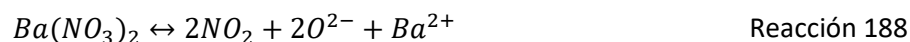
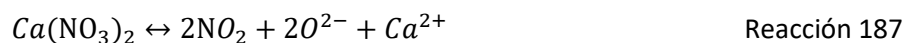
En los análisis realizados en la superficie y en la sección transversal del 310 ensayado en las distintas mezclas no se han observado diferencias en el mecanismo de corrosión que se puedan relacionar claramente con el tipo de aditivo,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . No se ha detectado la presencia de los cationes correspondientes en los productos de corrosión. Sin embargo, los resultados gravimétricos (*Figura 191*) y el espesor de las capas de productos de corrosión (*Figura 193*) indican que la mezcla ETCA +  $\text{NaNO}_3$  es la más corrosiva de las tres, seguida del ETCA +  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y por último del ETCA +  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Si tenemos en cuenta la estabilidad térmica de los tres aditivos, encontramos que el orden va de menos a más estable es [359]:



Por tanto, la explicación de las diferencias de corrosividad observada en las mezclas se basa en que la degradación del nitrato de sodio (*Reacción 186*) se produce en mayor medida y por tanto libera más iones óxido al medio



Lo mismo ocurre con el nitrato de calcio (*Reacción 187*), que se degrada en menor medida que el  $\text{NaNO}_3$ , pero más que el  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (*Reacción 188*).



En la *Figura 195*, se muestra un esquema del mecanismo de corrosión que se produce en las mezclas del ETCA aditivadas con los distintos nitratos.

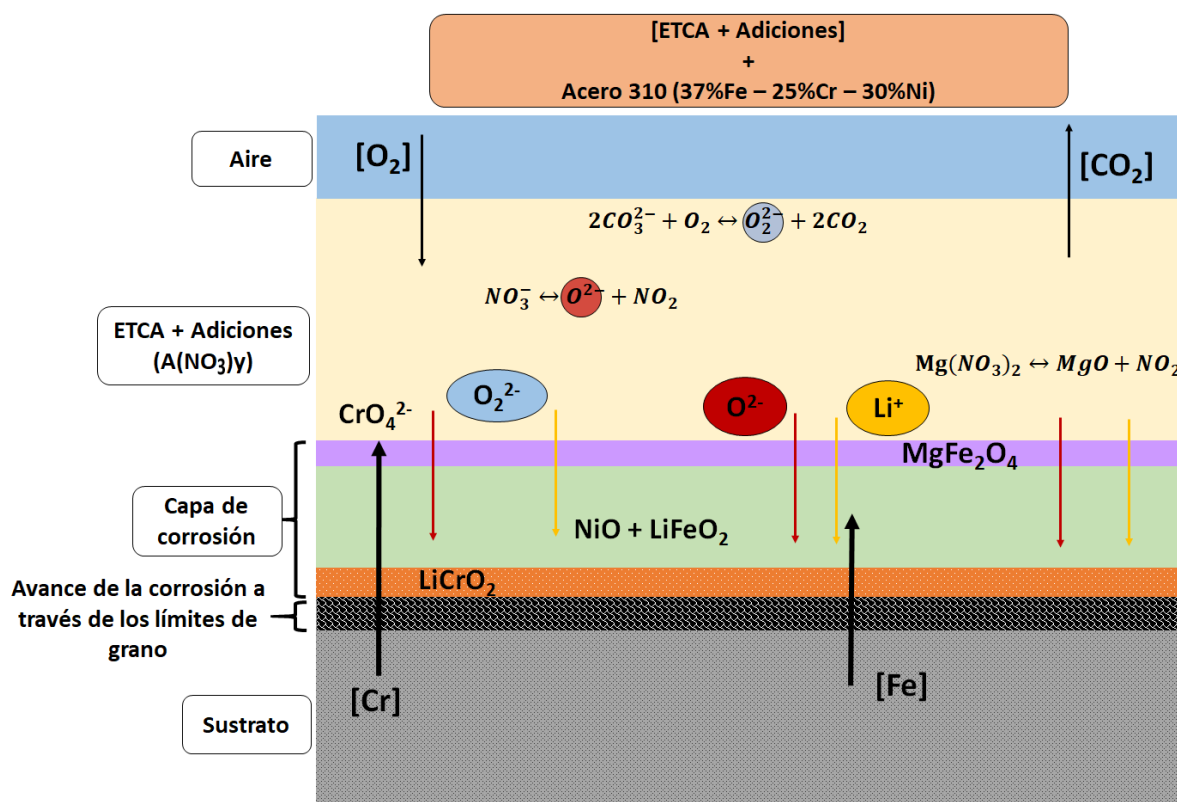


Figura 195. Mecanismo de corrosión del acero 310 inmerso en las mezclas, ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y ETCA +  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

En cualquier caso, aunque los resultados muestran que los nuevos fluidos desarrollados son más corrosivos que el ternario 32%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 33%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sin aditivos, es importante destacar que en todos los casos el acero 310 muestra un buen comportamiento con espesores de corrosión inferiores a las 30  $\mu\text{m}$ .

### 6.3.10. Evaluación medioambiental de las nuevas formulaciones. Análisis de ciclo de vida

En la sección 5.3.2.1 *Definición del objetivo y alcance del ACV*, se definió que el objetivo principal de la evaluación medioambiental de las nuevas formulaciones es determinar si la adición de compuestos al ETCA tiene efectos medioambientalmente perjudiciales con respecto al ETCA base. Los resultados se tendrán en cuenta como criterio a la hora de definir en qué medida las adiciones suponen una mejora con respecto a la mezcla de carbonatos base.

Como ya se explicó en el procedimiento experimental (ver sección 5.3.2.2 *Análisis de inventario del ACV*), no fue posible realizar el ACV de la mezcla ETCA + 5%Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> debido a limitaciones del software y de la base de datos utilizada para el estudio. Por tanto, se presentarán los resultados correspondientes al ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Durante la evaluación medioambiental del ETCA se presentó de manera esquemática los procesos de producción de los distintos carbonatos que componen la mezcla: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ver sección 6.1.8 *Evaluación del impacto medioambiental del ETCA. Análisis del ciclo de vida*). En este apartado, de manera paralela, se incluye un esquema de los procesos utilizados de manera mayoritaria para la producción de los aditivos NaNO<sub>3</sub> y Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

El 85% del nitrato sódico producido en el mundo procede de la extracción de un mineral denominado “caliche” que es originario de algunas zonas de Chile y Perú [321]. En la *Figura 196* se muestra de manera esquemática el proceso de producción de NaNO<sub>3</sub>.

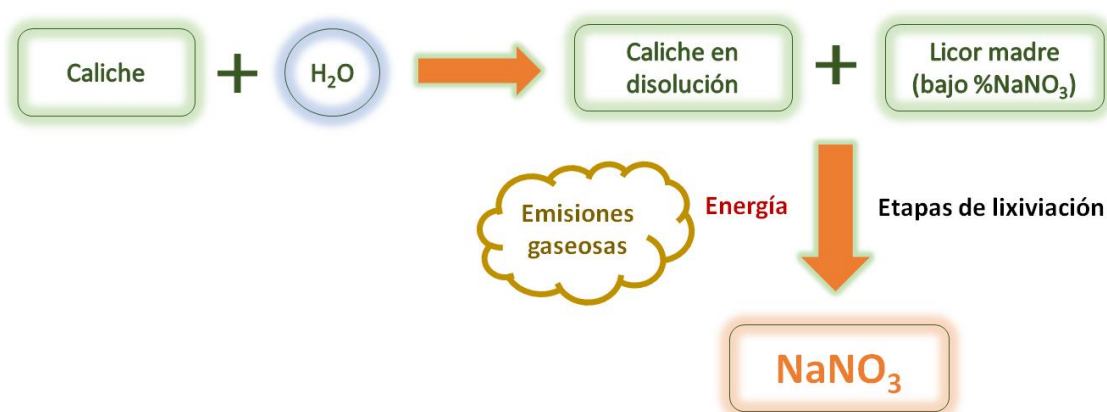
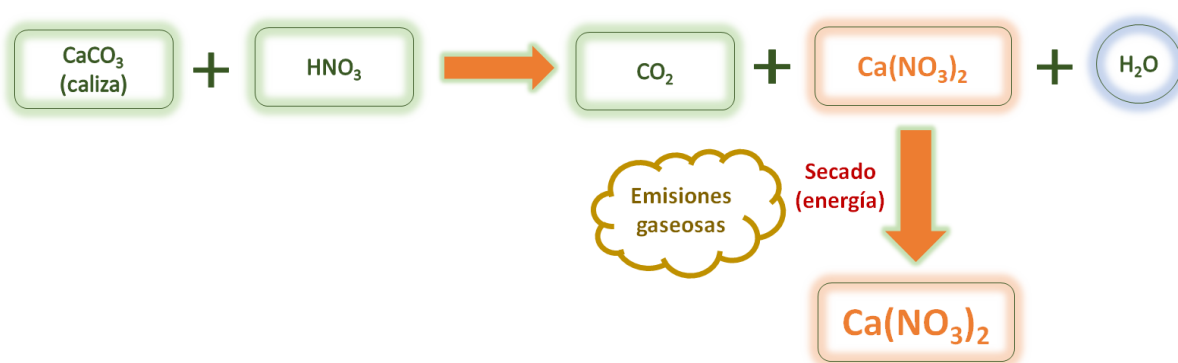


Figura 196. Esquema del proceso de fabricación del NaNO<sub>3</sub> a partir de la extracción de “caliche”

El proceso para su obtención se inicia con la extracción del caliche de las minas y a continuación se suceden una serie de etapas de lixiviación. Durante la lixiviación se utiliza una

disolución acuosa de  $\text{NaNO}_3$ , denominada “licor madre”, que se va concentrando y, a partir de la cual, se va cristalizando el  $\text{NaNO}_3$  final.

La producción de nitrato de calcio a nivel mundial se realiza principalmente mediante la disolución ácida de la caliza con ácido nítrico [322]. El proceso, tal y como se muestra en la *Figura 197*, es sencillo (comparado con los de los carbonatos) y no tiene, aparentemente, grandes requerimientos de agua ni etapas de gran consumo de energía.



*Figura 197. Esquema del proceso de fabricación del  $\text{Ca(NO}_3)_2$  mediante la disolución de caliza con ácido nítrico*

A continuación, se procede a presentar los resultados del ACV correspondientes a las categorías de impacto: DEA, ARH y CC para las nuevas formulaciones: ETCA + 5% $\text{NaNO}_3$  y ETCA + 1,5% $\text{Ca(NO}_3)_2$ . En todos los casos se han incluido también los resultados obtenidos previamente para el ETCA a fin de facilitar la comparación con esta mezcla base.

#### 6.3.10.1. Demanda de energía acumulada (DEA) de las nuevas formulaciones

En la *Figura 198* se muestra de manera conjunta la DEA de las tres mezclas, así como la distribución por fuentes de energía de la misma.

Si observamos la distribución por fuentes de energía, observamos que la adición de los nitratos al ETCA no supone ningún cambio. Esto quiere decir, que la energía utilizada en la producción del nitrato de sodio y del nitrato de calcio proviene de fuentes no renovables.

Tanto en el ETCA + 5%  $\text{NaNO}_3$  como en el ETCA + 1,5%  $\text{Ca(NO}_3)_2$  se observa una ligera reducción en la contribución de la energía nuclear, 0,2% y 0,07% respectivamente. Para el cálculo de este parámetro se toman los datos de fabricación de cada uno de los compuestos a nivel mundial que están recogidos en la base de datos Ecoinvent. El origen de la energía de los procesos industriales, generalmente se estima tomando como referencia la distribución por fuentes de

energía de la producción eléctrica del país. Por ejemplo, si en España la generación de energía se distribuye en 35% renovables, 7% nuclear y 58% de combustibles fósiles, se considera que la energía consumida en cualquier proceso de fabricación en este país tiene esa misma contribución de cada una de las fuentes. Teniendo esto en cuenta, la conclusión que se puede obtener es que la fabricación del nitrato de sodio y potasio se fabrica mayoritariamente en países donde la contribución de la energía nuclear al sistema de energía nacional es menor que en el caso de los carbonatos.

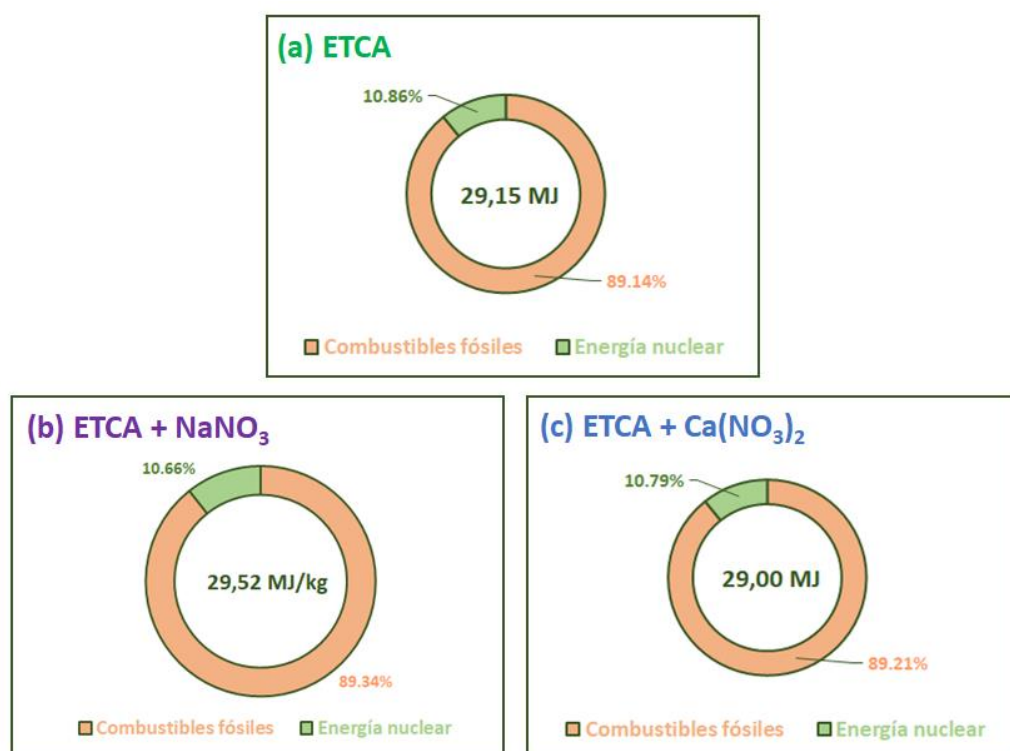


Figura 198. Demanda de energía acumulada y distribución por fuentes de energía de la producción de 1 kg de mezcla: (a) ETCA; (b) ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>; (c) ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Los resultados de la *Figura 198* muestran que mientras que la fabricación de 1 kg de ETCA requiere 29,15 MJ, la DEA del ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> es de 29,52 MJ y la del ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 29 MJ. Estas variaciones suponen una diferencia del 1,3 % y del 0,5 % respectivamente. Lo más llamativo es que los dos aditivos tienen un efecto contrario, de manera que, la adición del nitrato de sodio supone un mayor consumo energético durante la fabricación mientras que el nitrato de calcio lo reduce. Esto se ve de una manera más clara en la *Figura 199*, donde se muestra la contribución de cada uno de los compuestos a esta categoría de impacto.

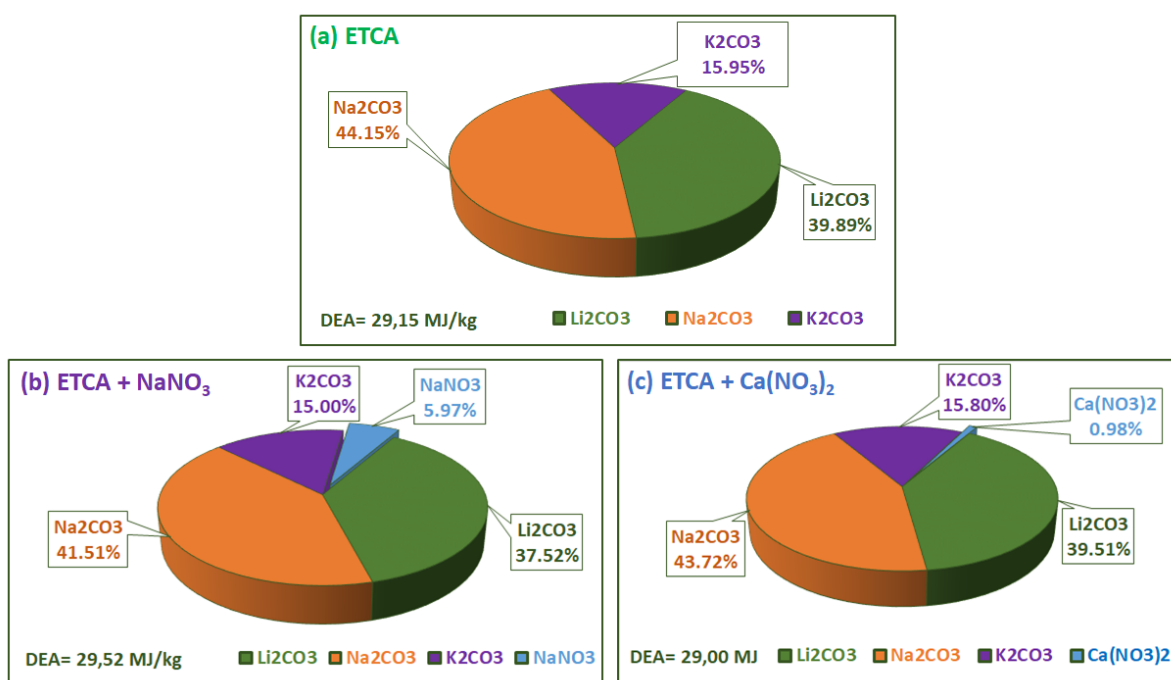


Figura 199. Distribución de la demanda acumulada de energía entre los compuestos que forman el: (a) ETCA; (b) ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>; (c) ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

A simple vista, variaciones del 0,5% y del 1,3% pueden parecer despreciables, es importante poner estos datos en contexto. Actualmente, en las plantas termosolares comerciales la cantidad de sales utilizadas como medio de almacenamiento es de alrededor de 30.000 toneladas. Teniendo en cuenta este dato y que la producción de la mezcla ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> requiere un 1,3% más de consumo energético que el ETCA, el consumo extra de energía ascendería a 11 TW.

Este mismo cálculo para una reducción de consumo energético del 0,5% asociado a la mezcla ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> resulta en un ahorro de 4,5 TW.

Por tanto, teniendo en cuenta las grandes cantidades de sales que se utilizan en la tecnología termosolar, reducciones del 0,5% o del 1,3% suponen un gran impacto en el consumo de energía asociado a la fabricación de los fluidos.

#### 6.3.10.2. Agotamiento de los recursos hídricos (ARH) de las nuevas formulaciones

Los resultados obtenidos en la categoría ARH para las mezclas ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es de 2,557 m<sup>3</sup> y 2,543 m<sup>3</sup> respectivamente. Estos valores indican que, desde el punto de vista del consumo de agua durante su fabricación, la mezcla ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tiene un menor impacto en este parámetro.

Cuando comparamos ambas mezclas con el ETCA base, que tenía un valor de ARH de 2,571 m<sup>3</sup> vemos que las dos formulaciones desarrolladas suponen una mejora con respecto a este parámetro. En el caso del NaNO<sub>3</sub> esta mejora es del 0,5% mientras que para la adición de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> el porcentaje de mejora es del 1,1%.

En la *Figura 200* se recogen tanto los valores totales de ARH para las tres mezclas, como la contribución que tiene cada uno de los componentes a este impacto.

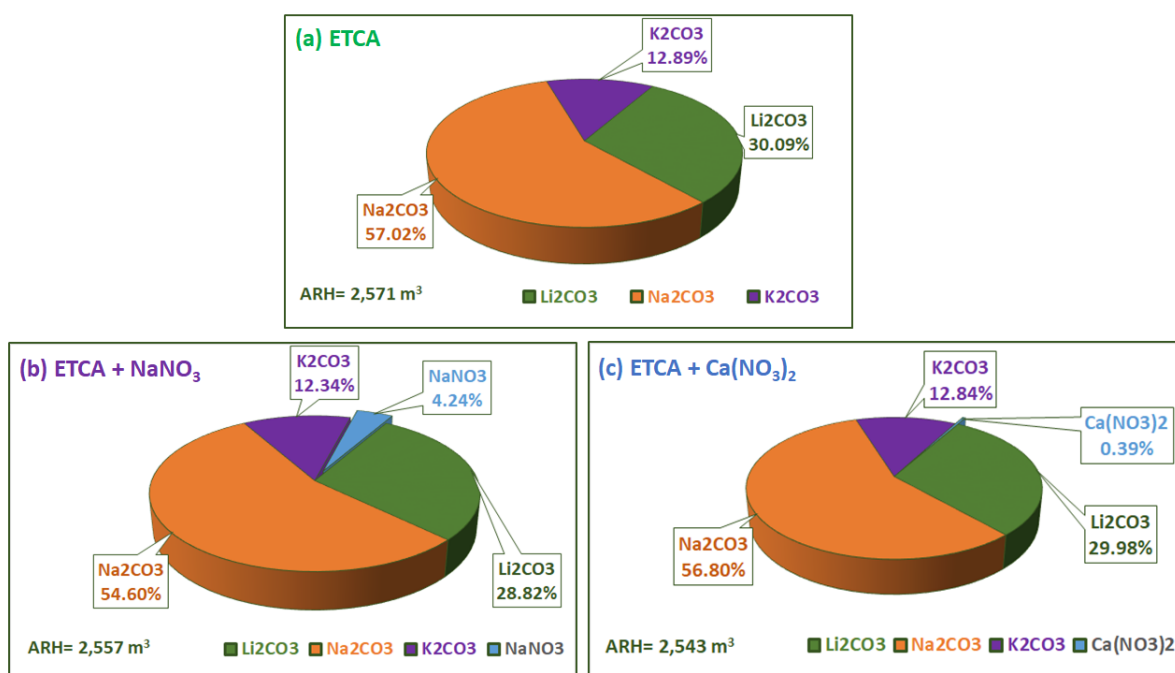


Figura 200. Contribución de cada uno de los compuestos que forman las mezclas a su impacto en el agotamiento de los recursos hídricos: (a) ETCA; (b) ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>; (c) ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

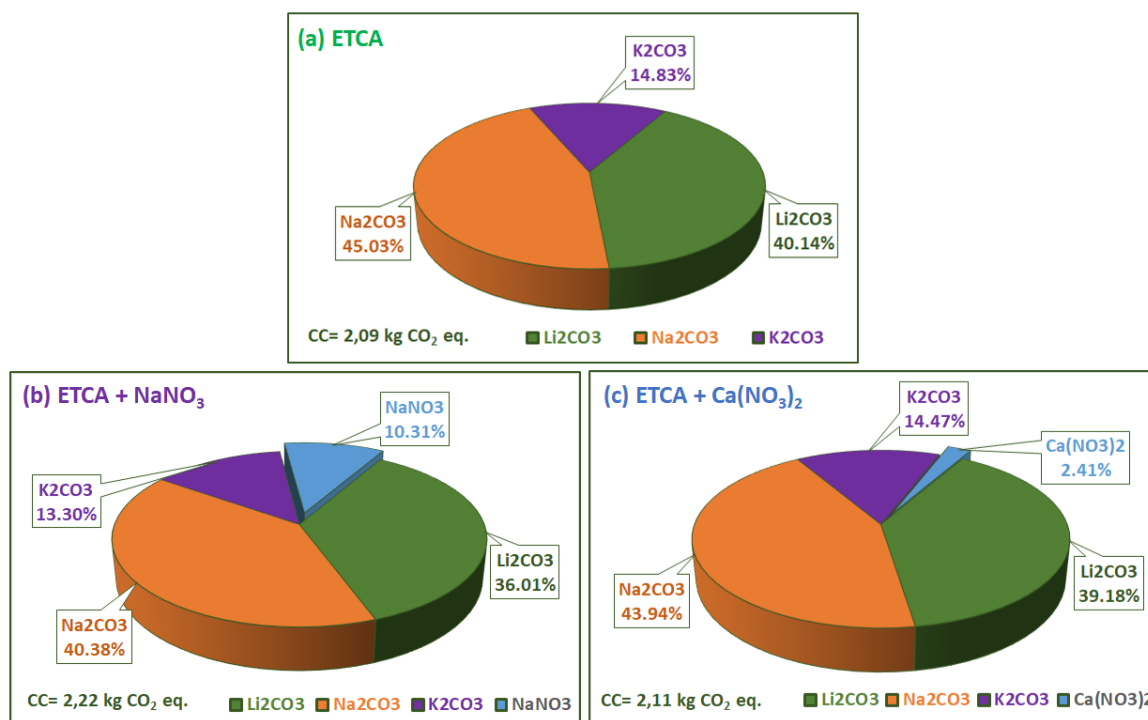
Si, igual que hicimos en el caso anterior, tomamos como base las 30.000 toneladas de sales que se utilizan en las plantas y cuantificamos esta reducción del consumo de recursos hídricos, resulta que la utilización de la mezcla ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> en lugar del ETCA sin adiciones permitiría ahorrar 420.000 m<sup>3</sup> de agua, que es el volumen de aproximadamente 170 piscinas olímpicas.

La utilización de la mezcla ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en lugar del ETCA permitiría un ahorro aún mayor, estimado en 840.000 m<sup>3</sup>.

Como ya se ha comentado, las plantas termosolares suelen estar ubicadas en zonas donde los recursos hídricos son limitados, por ello, todas las reducciones en el consumo de agua que se puedan implementar en esta tecnología son siempre valoradas.

### 6.3.10.3. Cambio Climático (CC) de las nuevas formulaciones

En la *Figura 201* se recogen los resultados relativos a la categoría de impacto de cambio climático de las mezclas ETCA, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Los valores determinados durante el ACV para estas tres mezclas son de 2,09 kg CO<sub>2</sub> equivalente, 2,22 kg CO<sub>2</sub> equivalente y 2,11 kg CO<sub>2</sub> equivalente respectivamente.



*Figura 201. Contribución de cada uno de los compuestos que forman las mezclas a la categoría de impacto de cambio climático: (a) ETCA; (b) ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>; (c) ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

En este caso, los resultados muestran que la fabricación del ETCA base implica menores emisiones que contribuyen al cambio climático que las correspondientes a las nuevas formulaciones.

La fabricación del ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> supone un aumento del 6% de emisiones y el ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> un aumento del 1%, ambos con respecto al ETCA. Si cuantificamos estos datos como hemos hecho con las otras categorías de impacto, la utilización del ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> en lugar del ETCA base implicaría que se emitirían a la atmósfera casi 4000 toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente más. En el caso del ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, el aumento de las emisiones sería de 600 toneladas.



#### 6.3.10.4. Comparativa global del impacto ambiental del ETCA y las nuevas formulaciones

Aunque hemos ido analizando las categorías de impacto estudiadas de una en una y comparando los resultados obtenidos para las nuevas formulaciones con los obtenidos previamente para el ETCA, se ha considera adecuado englobar todos los resultados en una misma gráfica de manera que podamos realizar la comparación de un solo vistazo. Esto ayudará a evaluar si podemos afirmar que alguna de las mezclas supone una mejora medioambiental clara con respecto a las otras. Esta gráfica conjunta se muestra en la *Figura 202*.

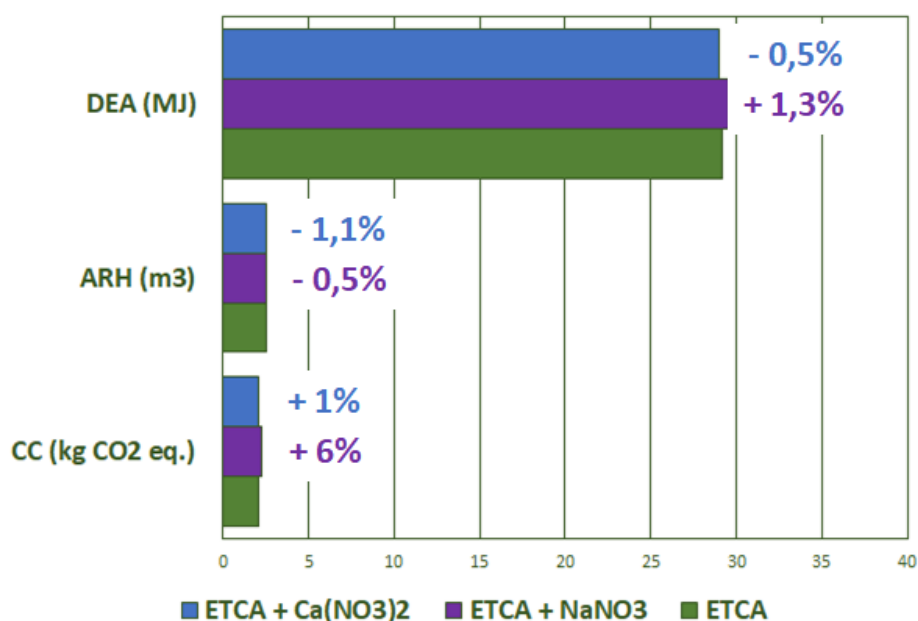


Figura 202. Comparativa entre el ETCA, el ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y el ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en las categorías de impacto de Demanda de energía acumulada (DEA), Agotamiento de los recursos hídricos (ARH) y Cambio climático (CC).

Los resultados confirman que ninguna de las dos nuevas mezclas estudiadas, ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> y ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> son claramente mejores que el ETCA desde el punto de vista medioambiental. Dependiendo de la categoría de impacto que analicemos, DEA, ARH o CC, cada una de las mezclas supone una mejora o un mayor impacto con respecto al ETCA.

Lo que sí podemos afirmar, es que en todas las categorías la mezcla aditivada con Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tiene un menor impacto ambiental que la mezcla ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub>. Esto significa que, si sólo tenemos en cuenta el efecto en el medio ambiente, la mezcla ETCA + 5%NaNO<sub>3</sub> podría descartarse como sustituto al ETCA y tener tan sólo en cuenta como posibilidad el ETCA + 1,5%Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

---

# CAPÍTULO 7

## Conclusiones

---



## 7. Conclusiones

Esta investigación se ha estructurado en dos líneas diferenciadas: *Línea de investigación de fluidos* y *Línea de investigación de materiales*. A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas en cada una de ellas.

### 7.1. Línea de investigación de fluidos

#### ***7.1.1. Caracterización de las propiedades físicas y térmicas del eutéctico ternario de carbonatos alcalinos.***

- 1) Tras la caracterización de la mezcla eutéctica (ETCA) de composición en peso  $32\%Li_2CO_3 - 35\%K_2CO_3 - 33\%Na_2CO_3$  se concluye que este fluido podría utilizarse en las plantas termosolares de torre en un rango de temperaturas de  $450\text{ }^{\circ}C$  a  $800\text{ }^{\circ}C$ . El aumento de la temperatura máxima de la tecnología hasta los  $800\text{ }^{\circ}C$ , frente a los  $565\text{ }^{\circ}C$  actuales, supondría un aumento de más del 30% en la generación eléctrica de la planta.
- 2) La densidad energética es el principal parámetro para cuantificar la capacidad de almacenamiento térmico de un fluido. La densidad energética del eutéctico ternario de carbonatos es de  $1192\text{ MJ/m}^3$  frente a los  $835\text{ MJ/m}^3$  de la Sal Solar implantada comercialmente. Esto se traduce en que la utilización de la mezcla  $32\%Li_2CO_3 - 35\%K_2CO_3 - 33\%Na_2CO_3$  supondría un aumento del 43% en la capacidad de almacenamiento de las plantas termosolares cuando lo comparamos con la Sal Solar.
- 3) Durante la investigación se ha puesto de manifiesto que la congelación ( $378\text{ }^{\circ}C$ ) del ETCA está retrasada con respecto a su fusión ( $409\text{ }^{\circ}C$ ). Esto es debido al fenómeno de sobreenfriamiento que se produce cuando en el seno de un fluido no existen partículas sólidas que actúen como puntos de nucleación y faciliten el crecimiento de los cristales de sal solidificados. Sin embargo, durante la operación en planta comenzarán a aparecer impurezas en el fluido que harán que la temperatura de congelación vaya aumentando. Por ello, ante su implantación en plantas comerciales, se considera imprescindible una monitorización periódica del estado del eutéctico de carbonatos y sus propiedades.

- 4) Durante la investigación se ha evidenciado que los carbonatos potásico y sódico ( $K_2CO_3$  y  $Na_2CO_3$ ), debido a los procesos de fabricación, retienen una gran cantidad de agua en forma de carbonatos hidratados. Esto es un hecho destacable ya que, ante su implantación industrial, será necesario tener en cuenta el consumo energético requerido para la deshidratación. Esto debe llevar asociado el desarrollo de un protocolo de fusión de los carbonatos durante la etapa de puesta en marcha de la planta termosolar.
- 5) El análisis de ciclo de vida de la mezcla ternaria  $32\%Li_2CO_3 - 35\%K_2CO_3 - 33\%Na_2CO_3$  (ETCA) ha revelado que su proceso de fabricación tiene asociada una demanda energética de 29,15 MJ/kg ETCA, un agotamiento de los recursos hídricos de 2,57 m<sup>3</sup> agua/kg ETCA y unas emisiones con impacto en el cambio climático de 2,09 kg CO<sub>2</sub> equivalente/kg ETCA. El  $Na_2CO_3$  es con diferencia el constituyente del ETCA que más contribuye a todas las categorías de impacto, por lo que para reducir el impacto ambiental del ETCA se recomienda un análisis de ciclo de vida específico del proceso de fabricación del  $Na_2CO_3$ . Esto permitiría determinar los puntos del proceso donde introducir mejoras que disminuyan el consumo energético y de agua, y reduzcan las emisiones que contribuyen al fenómeno de cambio climático.
- 6) La comparación del análisis de ciclo de vida de la mezcla ternaria  $32\%Li_2CO_3 - 35\%K_2CO_3 - 33\%Na_2CO_3$  (ETCA) con el de la Sal Solar utilizada comercialmente, muestra que el ETCA requiere un menor consumo energético para su fabricación (29,15 MJ/kg ETCA frente a 29,82 MJ/kg Sal Solar) y también produce menos emisiones que contribuyen al fenómeno de cambio climático (2,09 kg CO<sub>2</sub> eq. /kg ETCA frente a 4,01 kg CO<sub>2</sub> eq. /kg Sal Solar). Sin embargo, el impacto ambiental en el consumo de recursos hídricos es mayor en el ETCA que en la sal comercial (2,57 m<sup>3</sup>/kg ETCA frente a 1,59 m<sup>3</sup>/kg Sal Solar). En conclusión, la evaluación del impacto medioambiental no ha proporcionado resultados contundentes para valorar la sustitución de la Sal Solar por el ETCA. En base a los resultados, para poder hacer una recomendación desde el punto de vista medioambiental sería necesario valorar qué categoría de impacto tiene más peso, el agotamiento de los recursos hídricos o las emisiones contribuyentes al fenómeno de cambio climático. Teniendo en cuenta que ambos impactos son extremadamente importantes, sería muy complicado establecer un criterio.

### ***7.1.2. Desarrollo de nuevos fluidos para captación y almacenamiento de energía en la tecnología termosolar de torre.***

- 1) Adiciones entre el 1,5% y el 25% en peso de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sobre el ETCA, tienen en todos los casos un efecto de reducción del punto de fusión de la mezcla base. Las mayores reducciones fueron de 34 °C (9% de mejora respecto al ETCA) con una adición del 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 24 °C (6% de mejora respecto al ETCA) con una adición del 5%  $\text{NaNO}_3$  y 31 °C (8% de mejora respecto al ETCA) con una adición del 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Estos nuevos fluidos desarrollados, ETCA + 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ETCA + 5%  $\text{NaNO}_3$  y ETCA + 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  fueron los seleccionados para una caracterización completa de sus propiedades físicas, térmicas, carácter corrosivo e impacto medioambiental.

- 2) Las adiciones 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 5%  $\text{NaNO}_3$  y 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  reducen, en todos los casos, la estabilidad de los tres nuevos fluidos con respecto al ETCA sin adiciones. Esto se refleja en que la temperatura de degradación de la mezcla ETCA + 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  se reduce 135 °C, la de la mezcla ETCA + 5%  $\text{NaNO}_3$  143 °C y la de la mezcla ETCA + 5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  62 °C, todas ellas con respecto a la temperatura de degradación de 809 °C de la mezcla base. Esta penalización implica que con las mezclas ETCA + 5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y ETCA + 5%  $\text{NaNO}_3$  la temperatura máxima a la que se podría operar sería 650 °C y en el caso del ETCA + 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 700 °C.
- 3) La adición del 5%  $\text{NaNO}_3$  supone una mejora de aproximadamente el 8% en el calor específico mientras que la adición de 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  no tiene ningún impacto en esta propiedad térmica. La adición del 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  conlleva una reducción en el calor específico del 1,5% con respecto al ETCA sin adiciones.

- 4) La reducción en la temperatura de degradación debida a las adiciones 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 5%  $\text{NaNO}_3$  y 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  implica que las tres mezclas tienen una menor densidad energética que la mezcla ETCA base en sus respectivos rangos de temperatura óptimos.

La densidad energética del ETCA sin adiciones (450 °C – 800 °C) es de 1192 MJ/m<sup>3</sup>. Las mezclas ETCA + 5%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y ETCA + 5%  $\text{NaNO}_3$  tienen un rango de temperaturas óptimo de 400 °C - 650 °C y unas densidades energéticas de 844 MJ/m<sup>3</sup> y 924 MJ/m<sup>3</sup> respectivamente.

La densidad energética de la mezcla la mezcla ETCA + 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (400 °C – 700 °C) es de 1050 MJ/m<sup>3</sup>.

5) En una planta termosolar de torre que trabajara a una temperatura máxima de 700 °C, la densidad energética del ETCA (450 °C – 700 °C) sería de 851 MJ/m<sup>3</sup> y la del ETCA + 1,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (400 °C – 700 °C) de 1050 MJ/m<sup>3</sup>. Por tanto, la mezcla ETCA + 1,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> proporcionaría una mayor eficiencia energética en una planta termosolar de torre que operara a un máximo de 700 °C. Si tenemos en cuenta que las plantas actuales alcanzan temperaturas máximas de 565 °C, estas condiciones implicarían un aumento de la producción eléctrica de la planta cercano al 20%.

6) En una planta termosolar de torre que trabajara a una temperatura máxima de 650 °C, la densidad energética del ETCA (450 °C – 650 °C) sería de 681 MJ/m<sup>3</sup> y la del ETCA + 1,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (400 °C – 650 °C) de 875 MJ/m<sup>3</sup>. En este caso, la opción más eficiente energéticamente sería la utilización de la mezcla ETCA + 5% NaNO<sub>3</sub>, que para un rango de operación de (400 °C – 650 °C) tiene una densidad energética de 924 MJ/m<sup>3</sup>.

Por tanto, la mezcla ETCA + 5% NaNO<sub>3</sub> proporcionaría una mayor eficiencia energética en una planta termosolar de torre cuya temperatura de operación máxima fuera de 650 °C. Cuando la comparamos con las condiciones de las plantas comerciales actuales (565 °C), esta temperatura implicaría un aumento de la producción eléctrica de la planta cercano al 15% con la ventaja añadida de menores requerimientos de los materiales de construcción que cuando la temperatura aumenta por encima de los 700 °C.

7) Las adiciones 5% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5% NaNO<sub>3</sub> y 1,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aumentan el carácter corrosivo del ETCA. Ante un mismo material de referencia, y tras 2000 horas de ensayo a 700 °C, el espesor afectado en el caso del ETCA + 5% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y del ETCA + 1,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es aproximadamente 1,7 veces que el que presenta el acero en el ETCA sin adiciones. La mezcla ETCA + 5% NaNO<sub>3</sub> ha mostrado ser la más corrosiva y mientras que en el ETCA, el espesor afectado del acero de referencia era de 12 µm, en este nuevo fluido en las mismas condiciones el espesor era de 28 µm. Sin embargo, es importante destacar que el proceso de corrosión en los tres nuevos fluidos ha mostrado una tendencia asintótica una vez transcurridas las primeras 500 horas de ensayo. Esto indica que en los tres nuevos fluidos, el acero de referencia (310) desarrolla inicialmente una capa de productos de corrosión con alto carácter protector. Esta, una vez formada, limita la difusión de especies, ralentizando de manera muy pronunciada el proceso corrosivo.

- 8) La adición de 5%  $\text{NaNO}_3$  al ETCA, supone un aumento del 1,3% de la demanda de energía del proceso de fabricación con respecto a la del ETCA base. A su vez, durante la producción de la mezcla se emite un 6% más de gases potenciadores del fenómeno de cambio climático. En una planta termosolar comercial la cantidad de sales fundidas utilizadas ronda las 30.000 toneladas. Si tomamos esa cantidad como referencia, la adición del 5%  $\text{NaNO}_3$  al ETCA implicaría un aumento de las emisiones de 1,3 millones de kg  $\text{CO}_2$  equivalente. Teniendo en cuenta estos datos, la adición de 5%  $\text{NaNO}_3$  no es recomendable desde el punto de vista medioambiental.
- 9) La adición del 1,5%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  al ETCA tiene un impacto positivo en el consumo de agua, ya que lo reduce un 1,1 %. Por el contrario, aumenta en un 1% las emisiones de gases contaminantes. En base a los resultados, para poder hacer una recomendación sería necesario, en cada caso específico, valorar qué impacto medioambiental tiene más peso.

## 7.2. Línea de investigación de materiales

- 1) Una de las novedades de esta investigación es que es la única encontrada hasta la actualidad que estudia la dependencia del mecanismo de corrosión con la temperatura de aleaciones base níquel con contenidos en hierro inferiores al 5% y aleaciones Fe – Cr – Ni (37%Fe - 25%Cr - 30%Ni y 51%Fe - 24%Cr - 20%Ni) en la mezcla ternaria 32% $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 35% $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 33% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- 2) La corrosión de las aleaciones comerciales Inconel® 625, Inconel® 617 y Sanicro® 28 en la mezcla 32% $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 35% $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 33% $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es mayor a 700 °C que 800 °C. En base a los resultados, en esta tesis se ha establecido una hipótesis del mecanismo de corrosión en el ETCA en el rango de temperaturas entre 700 °C y 800 °C. La corrosión en carbonatos fundidos se produce a través de dos etapas, oxidación y disolución de óxidos formados, la hipótesis establecida es que a 700 °C está favorecido el mecanismo de disolución de óxidos. Sin embargo, a 800 °C, debido a una mayor degradación de los carbonatos aumenta la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y provoca que la disolución de los óxidos se ralentice y predomine la oxidación.



- 3) Las aleaciones base níquel con un contenido en hierro inferior al 5% en peso presentan un comportamiento catastrófico frente a la corrosión de la mezcla  $32\%Li_2CO_3 - 35\%K_2CO_3 - 33\%Na_2CO_3$  en todas las temperaturas estudiadas (700 °C, 750 °C y 800 °C). A 800 °C y 750 °C, y tras 500 horas en contacto con los carbonatos fundidos estas aleaciones presentan pérdidas de masa por encima de  $50 \text{ mg/cm}^2$ , llegando en algunos casos a superar los  $100 \text{ mg/cm}^2$ . Estas pérdidas de masa van acompañadas de espesores de sustrato afectado superiores a las  $100 \text{ }\mu\text{m}$  en todos los casos. A 700 °C la corrosión de las aleaciones base níquel es catastrófica y tras 24 horas en contacto con los carbonatos fundidos las aleaciones se deshacen completamente indicando que la corrosión ha alcanzado completamente el espesor inicial de 2 mm.
- 4) Los aceros austeníticos con contenidos de hierro, cromo y níquel en el orden de 37%Fe - 25%Cr - 30%Ni (Sanicro® 28) no tienen una resistencia aceptable a la corrosión en la mezcla  $32\%Li_2CO_3 - 35\%K_2CO_3 - 33\%Na_2CO_3$  a las temperaturas estudiadas. A 800 °C, la pérdida de masa se encuentra por debajo de  $10 \text{ mg/cm}^2$  sin embargo va acompañada de un espesor afectado de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ . A 750 °C su resistencia a la corrosión disminuye registrándose pérdidas de masa de  $24 \text{ mg/cm}^2$  y espesores de corrosión de más de  $140 \text{ }\mu\text{m}$ . A 700 °C, la pérdida de masa supera los  $50 \text{ mg/cm}^2$  y la capa de productos de corrosión tiene un espesor superior a  $60 \text{ }\mu\text{m}$ .
- 5) El HR3C, con contenidos de hierro, cromo y níquel en el orden de 51%Fe - 24%Cr - 20%Ni, es la aleación que mejor comportamiento ha mostrado a la corrosión de la mezcla  $32\%Li_2CO_3 - 35\%K_2CO_3 - 33\%Na_2CO_3$  a todas las temperaturas estudiadas. El mecanismo de corrosión con la temperatura en el rango de 700 °C y 800 °C difiere del de las aleaciones base níquel y 37%Fe - 30%Ni - 25%Cr estudiadas. En este caso, la corrosión se ve agravada a medida que aumenta la temperatura por lo que se concluye que la oxidación es el mecanismo dominante frente a la disolución de óxidos en el rango de temperaturas indicado. Los resultados del HR3C son muy similares a 750 °C y 800 °C, con pérdidas de masa en torno a  $6 - 7 \text{ mg/cm}^2$ , pero acompañadas de espesores de sustrato afectado elevados, en el rango de  $40$  a  $70 \text{ }\mu\text{m}$ . Al disminuir la temperatura a 700 °C se observa un gran descenso en la corrosión del acero. Las pérdidas de masa se reducen por debajo de  $5 \text{ mg/cm}^2$  y el espesor de corrosión se mantiene entre  $10 - 15 \text{ }\mu\text{m}$ .

- 6) Los aceros austeníticos con contenidos en cromo, níquel y hierro en el rango de: 18% Cr, 9% < Ni < 13%, 65% < Fe < 70%, no presentan una resistencia aceptable a la corrosión en la mezcla  $32\%Li_2CO_3 - 35\%K_2CO_3 - 33\%Na_2CO_3$  a 700 °C. Tras 2000 horas de ensayo, las pérdidas de masa en todos los casos se mantienen por debajo de 5 mg/cm<sup>2</sup>, pero van acompañadas de espesores afectados entre 100 y 200 μm, lo que los hace inviables para su utilización en planta industrial. Los resultados de esta investigación han mostrado que las aleaciones se comportan mejor en los carbonatos fundidos cuánto mayor es su contenido en hierro, siempre que se mantengan unos niveles mínimos de cromo y níquel en la composición de los aceros. Los resultados obtenidos para los aceros comerciales 316L, 321 y 347, indican que concentraciones de cromo del 18% en peso, no son suficientes para resistir la corrosión del ETCA.
- 7) De las ocho aleaciones comerciales estudiadas en esta investigación, dos han mostrado una resistencia a la corrosión suficiente (tasa de corrosión gravimétrica inferior a 100 μm/año) para ser consideradas como materiales de construcción para trabajar con la mezcla fundida  $32\%Li_2CO_3 - 35\%K_2CO_3 - 33\%Na_2CO_3$  a una temperatura de 700 °C. Estos materiales han sido el acero austenítico HR3C (51%Fe – 20%Ni – 24%Cr) y, especialmente, el acero austenítico 310 (54%Fe – 19% Ni – 25% Cr).

Estos resultados indican que los materiales de construcción de plantas termosolares que utilicen el ETCA como fluido caloportador y de almacenamiento, deben tener en su composición concentraciones de hierro superiores al 50% en peso y concentraciones de cromo y níquel de al menos el 25% y el 20% en peso respectivamente.



---

---

## Referencias bibliográficas

---

---



## 8. Referencias bibliográficas

1. Naciones Unidas, *Adoption of the Paris Agreement*. 21st Conference of the Parties. Consulta: 22/04/2016. Disponible en: <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf>
2. Matthews, H.D., S. Solomon, *Irreversible does not mean unavoidable*. Science, 2013. **340** (6131): p. 438-439.
3. Pachauri, R.K., L. A. Meyer, *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate*. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2014: p. 151.
4. Smith, S.J., J. Edmonds, C. A. Hartin, A. Mundra, K. Calvin, *Near-term acceleration in the rate of temperature change*. Nature Climate Change, 2015. **5**(4): p. 333-336.
5. Calvin, K., B. Bond-Lamberty, L. Clarke, S. H. Kim, P. Kyle, S. J. Smith, A. Thomson, M. Wise, 2.6: *Limiting climate change to 450 ppm CO<sub>2</sub> equivalent in the 21st century*. Energy Economics, 2009. **31**, Supplement 2: p. 107-120.
6. NASA. *Global Climate Change*. Consulta: 02/08/2019. Disponible en: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
7. Comisión Europea, *Analysis of options beyond 20% GHG emission reductions: Member State results*. 2012.
8. Comisión Europea, *Un marco estratégico en materia de clima y energía para el periodo 2020-2030*. 2014.
9. Comisión Europea, *2050 low-carbon economy*. 2016. Consulta: 05/05/2017. Disponible en: [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en).
10. Comisión Europea. *2050 Energy strategy*. 2017. Consulta: 26/03/2018. Disponible en: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy>
11. Comisión Europea, *Commission renewable energy progress report 2019*. 2019. Consulta: 20/06/2019. Disponible en: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/progress-reports>
12. Agencia Internacional de Energías Renovables., *Rethinking Energy 2017. Accelerating the global energy transformation*. 2017. Consulta: 14/06/2018. Disponible en: <https://www.irena.org/publications/2017/Jan/REthinking-Energy-2017-Accelerating-the-global-energy-transformation>
13. Agencia Internacional de Energías Renovables. *Renewable capacity growth worldwide stalled in 2018 after two decades of strong expansion*. 2019; Consulta: 15/03/2019. Disponible en: <https://www.iea.org/newsroom/news/2019/may/renewable-capacity-growth-worldwide-stalled-in-2018-after-two-decades-of-strong-e.html>
14. Agencia Internacional de Energías Renovables. *Renewable Energy Now Accounts for a Third of Global Power Capacity*. 2019. Consulta: 15/03/2019. Disponible en: <https://www.irena.org/newsroom/pressreleases/2019/Apr/Renewable-Energy-Now-Accounts-for-a-Third-of-Global-Power-Capacity>
15. Thomas F., L. Qoaidar, *Introduction to Concentrated Solar Power*, Advanced CSP Teaching Material, Editor: DLR - Institute of Solar Research, 2018.

16. ESTELA, *Solar Thermal Electricity. Global Outlook 2016*. 2016, European Solar Thermal Electricity Association.
17. Pavlovic, T.M., I. S. Radonjic, D. D. Milosavljevc, L. S. Pantic, *A review of concentrating solar power plants in the world and their potential use in Serbia*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(6): p. 3891-3902.
18. Siva, V., S. C. Kaushik, K. R. Ranjan, S. K. Tyagi, *State-of-the-art of solar thermal power plants. A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **27**: p. 258-273.
19. Günther, M., M. Joemann, S. Csambor, *Parabolic Trough Technology*, in *Advanced CSP Teaching Materials*, D.-I.o.S. Research, Editor. 2010, DLR - Institute of Solar Research.
20. Laboratorio Nacional de Energías Renovables. *Concentrating Solar Power Projects*. 2018; Consulta: 02/08/2019. Disponible en: <https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/>
21. Mark Mehos, C.T., Judith Vidal, Michael Wagner, Zhiwen Ma, Clifford Ho, William Kolb, Charles Andraka, Alan Kruizenga, *Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap*, N.R.E. Laboratory, Editor. 2017.
22. Fend, T., L. Qoaidar, *Introduction to Advanced CSP Materials*, Advanced CSP Teaching Materials, DLR - Institute of Solar Research, Editor. 2010, DLR - Institute of Solar Research.
23. Laboratorio Nacional de Energías Renovables. *Concentrating Solar Power Projects*. 2018; Consulta: 26/01/2019. Disponible en: <https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/>
24. Soleimani, A., M. C. Galetz, *Slurry aluminizing: A solution for molten nitrate salt corrosion in concentrated solar power plants*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **146**: p. 8-15.
25. Ming, L., N. H. Steven, S. Bell, M. Balusko, R. Jacob, G. Will, W. Saman, F. Bruno, *Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **53**: p. 1411-1432.
26. González-Roubaud, E., D. Pérez-Osorio, C. Prieto, *Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **80**(Supplement C): p. 133-148.
27. Agencia Internacional de Energías Renovables, *Renewable Energy Technologies: Cost Analysis Series. Concentrating Solar Power*, en *Renewable Energy Technologies: Cost Analysis Series*. 2012.
28. Gomez-Vidal, J.C., A. G. Fernandez, R. Tirawat, C. Turchi, W. Huddleston, *Corrosion resistance of alumina forming alloys against molten chlorides for energy production. II: Electrochemical impedance spectroscopy under thermal cycling conditions*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. **166**: p. 234-245.
29. Gomez-Vidal, J.C., A. G. Fernandez, R. Tirawat, C. Turchi, W. Huddleston, *Corrosion resistance of alumina-forming alloys against molten chlorides for energy production. I: Pre-oxidation treatment and isothermal corrosion tests*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. **166**: p. 222-233.
30. Gomez-Vidal, J.C., R. Tirawat, *Corrosion of alloys in a chloride molten salt (NaCl-LiCl) for solar thermal technologies*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **157**: p. 234-244.
31. Kutscher, C., F. Burkholder, J. K. Stynes, *Generation of a Parabolic Trough Collector Efficiency Curve from Separate Measurements of Outdoor Optical Efficiency and Indoor Receiver Heat Loss*. Journal of Solar Energy Engineering, 2012. **2**(24): p. 826 - 838.

32. Thirumalai, N.C., G. Srilakshmi, V. Venkatesh, S.R. Badri, *Global review of Solar Tower Technology*, CSTEP, Editor. 2014, Solar Energy Research Institute for India and the United States.
33. Neises T. W., M.J.W., A. K. Gray, *Structural Design Considerations for Tubular Power Tower Receivers Operating at 650°C*, in *8th International Conference on Energy Sustainability*. 2014: Boston.
34. Kreith, F., D. Goswami, *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy*. 2007: CRC Press.
35. Parrado, C., A. Marzo, E. Fuentealba, A. G. Fernandez, *2050 LCOE improvement using new molten salts for thermal energy storage in CSP plants*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **57**(Supplement C): p. 505-514.
36. Fernández Díaz-Carralero, A., *Estudios físico-químicos y de corrosión a elevada temperatura para el diseño de nuevos fluidos almacenadores de energía en centrales solares de concentración*, Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. 2013, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
37. NASA. *Climate & Radiation*. 2018; Consulta: 08/03/2017. Disponible en: <https://atmospheres.gsfc.nasa.gov/climate/index.php?section=136>
38. NASA. *Earth's Energy Budget*. Earth Observatory, 2009. Consulta: 08/03/2017. Disponible en: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/EnergyBalance>
39. Lovegrove, K., W. Stein, *Concentrating Solar Power Technology. Principles, developments and applications*. 2012: Woodhead Publishing.
40. Islam, M.T., N. Huda, A. B. Abdullah, R. Saidur, *A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **91**: p. 987-1018.
41. Sattler J., J.E., D. Norton, *Thermofluid engineering basics*, Advanced CSP Teaching Material, D.-I.o.S. Research, Editor. 2018, DLR - Institute of Solar Research.
42. Sattler J., J.E., D. Norton, M. Gunther, M. Joemann, *Thermal Power Plants*, in *Advanced CSP Teaching Materials*, DLR - Institute of Solar Research, Editor. 2010, DLR - Institute of Solar Research.
43. Javanshir, A., N. Sarunac, and Z. Razzaghpahan, *Thermodynamic analysis and optimization of single and combined power cycles for concentrated solar power applications*. Energy, 2018. **157**: p. 65-75.
44. Turchi, Cr. S., Zhiwen, M., Neises, T., Wagner, M., *Thermodynamic Study of Advanced Supercritical Carbon Dioxide Power Cycles for High Performance Concentrating Solar Power Systems*. 2012(44816): p. 375-383.
45. Padilla, R. V., Soo Too, Y.C., Benito, R., Stein, W., *Exergetic analysis of supercritical CO2 Brayton cycles integrated with solar central receivers*. Applied Energy, 2015. **148**: p. 348-365.
46. Haywood, R.W., *Analysis of Engineering Cycles Power, Refrigerating and Gas Liquefaction Plant*. 4th ed. 2014, Kent: Elsevier Science.
47. Mills, D., *Advances in solar thermal electricity technology*. Solar Energy, 2004. **76**(1-3): p. 19-31.
48. Romero, M., J. Gonzalez-Aguilar, E. Zarza, *Concentrating Solar Thermal Power, Energy Efficiency and Renewable Energy Handbook, Second Edition*. 2015, CRC Press. p. 1237-1345.



49. Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid, *Guía Técnica de la Energía Solar Termoeléctrica*. 2012, Consejería de Economía y Hacienda de la Comunidad de Madrid.
50. Fu, X.D., Z. Wang, E. Xu, G. Yuan, B. Gong, et al., *Parabolic Mirrors for a 100 m-long Parabolic Trough in Beijing Badaling Solar Power Test Plant*. Energy Procedia, 2014. **49**: p. 90-97.
51. Thermosolglass. *Concentrated Solar Power. Parabolic Trough*. 2018; Consulta: 15/06/2018.  
Disponible en:  
[http://www.thermosolglass.com/solar/index.php?option=com\\_content&view=article&id=56&Itemid=128](http://www.thermosolglass.com/solar/index.php?option=com_content&view=article&id=56&Itemid=128)
52. Bauer, T., N. Pflieger, D. Laing, W. Steinmann, M. Eck, S. Kaesche, F. Lantelme, H. Groult, *High-Temperature Molten Salts for Solar Power Application*, Molten Salts Chemistry. 2013, Elsevier: Oxford. p. 415-438.
53. Oficina de Eficiencia Energética y Energías Renovables. *Linear Fresnel Power Plant*, 1996, Oficina de Eficiencia Energética y Energías Renovables de los Estados Unidos.
54. Blanco, M.J., *Concentrating Solar Power Technology. Principles, Developments and Applications*, in *Concentrating Solar Power Technology*. 2012, Woodhead Publishing.
55. Bachelier, C., R. Stieglitz, *Design and optimisation of linear Fresnel power plants based on the direct molten salt concept*. Solar Energy, 2017. **152**(Supplement C): p. 171-192.
56. Morin, G., M. Karl, M. Mertins, M. Selig, *Molten Salt as a Heat Transfer Fluid in a Linear Fresnel Collector – Commercial Application Backed by Demonstration*. Energy Procedia, 2015. **69**(Supplement C): p. 689-698.
57. Qiu, Y., Y. He, Z. Cheng, K. Wang, *Study on optical and thermal performance of a linear Fresnel solar reflector using molten salt as HTF with MCRT and FVM methods*. Applied Energy, 2015. **146**(Supplement C): p. 162-173.
58. Grena, R., P. Tarquini, *Solar linear Fresnel collector using molten nitrates as heat transfer fluid*. Energy, 2011. **36**(2): p. 1048-1056.
59. Morin, G., J. Dersch, W. Platzer, M. Eck, A. Haberle, *Comparison of Linear Fresnel and Parabolic Trough Collector power plants*. Solar Energy, 2012. **86**(1): p. 1-12.
60. Cengel, Y.A., M. A. Boles, *Thermodynamics. An engineering approach*. 8 ed. McGraw-Hill Education. 2014.
61. Günther, M., Shahbazfar, R., *Solar Dish Technology*, Advanced CSP Teaching Material, DLR - Institute of Solar Research, Editor. 2018.
62. Lovegrove, K., Stein, W., *Concentrating solar power technology. Principles, developments and applications*. Energy, ed. W. Publishing. Vol. 21. 2012.
63. Hafez, A.Z., A. Soliman, K. A. El-Metwally, I. M. Ismail, *Solar parabolic dish Stirling engine system design, simulation, and thermal analysis*. Energy Conversion and Management, 2016. **126**: p. 60-75.
64. Montes Pita, M.J., *Análisis y propuesta de sistemas solares de alta exergía que emplean agua como fluido calorífero*, Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica. 2008, Universidad Politécnica de Madrid.
65. Deign, J., *El disco Stirling contrataca*. CSP Today. 2013. Consulta: 02/08/2019. Disponible en:  
<https://www.newenergyupdate.com/csp-es/el-disco-stirling-contrataca>

- 
66. SBP. *10 kW Dish/Stirling DISTAL II*. 1997; Consulta: 16/04/2018. Disponible en: <http://www.sbp.de/en/project/10-kw-dishstirling-distal-ii/>
  67. Abengoa. *Abengoa Solar*. 2018; Consulta: 26/02/2019. Disponible en: <http://www.abengoa.es/web/es/negocio/energia/termosolar/>
  68. Heller, P., *The Performance of Concentrated Solar Power (CSP) Systems. Modelling, Measurement and Assessment*, ed. Peter Heller. 2017: Woodhead Publishing.
  69. Gregory J. K., C.H., T. Mancini, J. A. Gary *Power Tower Technology Roadmap and Cost Reduction Plan*, S.N. Laboratories, Editor. 2011, Departamento de Energía de los Estados Unidos de América.
  70. Hoffschmidt, B., *Receivers for Solar Tower Systems*, SFERA Summer School 2014. 2014.
  71. Colomer, G., J. Chiva, O. Lehmkuhl, A. Oliva, *Advanced Multiphysics Modeling of Solar Tower Receivers Using Object-oriented Software and High Performance Computing Platforms*. Energy Procedia, 2015. **69**: p. 1231-1240.
  72. Solar Reserve. *Crescent Dunes*. 2018; Consulta: 12/01/2019. Disponible en: <https://www.solarreserve.com/en/global-projects/csp/crescent-dunes>
  73. BrightSource. *Ivanpah*. 2018; Consulta: 12/01/2019. Disponible en: <http://www.brightsourceenergy.com/ivanpah-solar-project#.W9r1XpNKhPY>
  74. Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos. *Sierra SunTower Project*. 2018; Consulta: 12/01/2019. Disponible en: [https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project\\_detail.cfm/projectID=63](https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=63)
  75. DLR. *Research Project "MetRec" - New material for volumetric receivers improves performance of solar thermal power plants*. 2015. Consulta: 24/10/2017; Disponible en: [https://www.dlr.de/sf/en/desktopdefault.aspx/tabid-10436/12676\\_read-44618/](https://www.dlr.de/sf/en/desktopdefault.aspx/tabid-10436/12676_read-44618/)
  76. SENER, *Heliostato HE54*. 2015. Consulta: 08/02/2019. Disponible en: <http://www.poweroilandgas.sener.es/proyecto/heliostato-he54>
  77. Téllez, F., M. Burisch, C. Villasante, M. Sánchez, C. Sansom, P. Kirby, C. Caliot, A. Ferriere, C. Bonanos, C. Papanicolas, A. Montenon, R. Monterreal, J. Fernández, *State of the Art in Heliostats and Definition of Specifications (Survey for a low cost heliostat development)*. Zenodo, 2017.
  78. Cabeza Luisa F, G.E., Prieto Cristina, Barreneche Camila, Fernández Inés A, *Key performance indicators in thermal energy storage: Survey and assessment*. Renewable Energy, 2015. **83**: p. 820-827.
  79. Brand, B., A. Boudghene, D. Zejli, *The value of dispatchability of CSP plants in the electricity systems of Morocco and Algeria*. Energy Policy, 2012. **47**(5): p. 321-331.
  80. Guruprasad, A., Yaxue, I., Fang, G., *An overview of thermal energy storage systems*. Energy, 2018. **144**: p. 341-378.
  81. Silverman, M. D., Engel, J. R., *Survey of Technology for Storage of Thermal Energy in Heat Transfer Sal*. 1977, Estados Unidos. Oak Ridge National Laboratory.
  82. Steinmann, W.D., *Thermal energy storage systems for concentrating solar power (CSP) plants, in Concentrating Solar Power Technology*. 2012, Woodhead Publishing. p. 362-394.
-

83. Romaní, J., Gasia, J., Solé, A., Takasu, H., Kato, Y., Cabeza, L.F., *Evaluation of energy density as performance indicator for thermal energy storage at material and system levels*. Applied Energy, 2019. **235**: p. 954-962.
84. Sattler J., Hoffschmidt, B., Gunter, M., Joemann, M., *Thermal Energy Storage*, Advanced CSP Teaching Material, 2018, DLR - Institute of Solar Research.
85. Li, G., *Sensible heat thermal storage energy and exergy performance evaluations*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **53**(Supplement C): p. 897-923.
86. Eslami, M., Bahrami, M. A., *Sensible and latent thermal energy storage with constructal fins*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(28): p. 17681-17691.
87. Díaz, P., Peña, R., Romón, C., *Energía solar térmica y pasiva*, ed. Roble. 2014, Madrid.
88. Consorcio de proyecto MSLOOP. *Molten Salt Loop 2.0: key element for the new solar thermal energy plants*. 2016; Consulta: 02/08/2019. Disponible en: <http://www.msloopproject.eu/>
89. ENEL. *Archimede Project*. 2010; Consulta: 23/08/2016. Disponible en: [http://www.enel.com/en-GB/innovation/project\\_technology/renewables\\_development/solar\\_power/archimede.aspx](http://www.enel.com/en-GB/innovation/project_technology/renewables_development/solar_power/archimede.aspx)
90. Liu, M., Saman, W., Bruno, F., *Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(4): p. 2118-2132.
91. Noro, M., Lazzarin, R. M., Busato, F. *Solar cooling and heating plants: An energy and economic analysis of liquid sensible vs phase change material (PCM) heat storage*. International Journal of Refrigeration, 2014. **39**(0): p. 104-116.
92. Ben X., Peiwen, L., Cholik, C., *Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: A review to recent developments*. Applied Energy, 2015. **160**: p. 286-307.
93. Cabeza, L.F., *Introduction to thermal energy storage (TES) systems*, en *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, L.F. Cabeza, Editor. 2015, Woodhead Publishing. p. 1-28.
94. Rönnebro E., Whyatt, G., Powell, M., Westman, M., Zheng, F., Fang, Z. Z., *Metal Hydrides for High-Temperature Power Generation*. Energies, 2015. **8406-8430**.
95. Kim, S., Uematsu, K., Toda, K., Sato, M., *Viscosity analysis of alkali metal carbonate molten salts at high temperature*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2015. **123**(1437): p. 355-358.
96. Zhang, Z., Y. Yuan, N. Zhang, Q. Sun, X. Cao, L. Sun, *Thermal properties enforcement of carbonate ternary via lithium fluoride: A heat transfer fluid for concentrating solar power systems*. Renewable Energy, 2017. **111**(Supplement C): p. 523-531.
97. Bauer, T., N. Pflieger, N. Breidenbach, M. Eck, D. Laing, S. Kaesche, *Material aspects of Solar Salt for sensible heat storage*. Applied Energy, 2013. **111**: p. 1114-1119.
98. Martin, C., T. Bauer, H. Muller-Steinhagen, *An experimental study of a non-eutectic mixture of KNO<sub>3</sub> and NaNO<sub>3</sub> with a melting range for thermal energy storage*. Applied Thermal Engineering, 2013. **56**: p. 159-166.
99. Olivares, R.I., C. L. Chen, S. Wright, *The Thermal Stability of Molten Lithium-Sodium-Potassium Carbonate and the Influence of Additives on the Melting Point*. Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme, 2012. **134**(4): p. 423 - 456.

100. Ye, L., C.Tang, Y. Chen, S. Yang, M. Tang, *The thermal physical properties and stability of the eutectic composition in a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–NaCl binary system*. *Thermochimica Acta*, 2014. **596**: p. 14-20.
101. Serrano-López, R., J. Fradera, S. Cuesta-López, *Molten salts database for energy applications*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013. **73**: p. 87-102.
102. Janz, G.J., *Molten Salts Handbook*. 1967, Academic Press.
103. Fritsch, A., J. Flesch, V. Geza, C. Singer, R. Uhlig, B. Hoffschmidt, *Conceptual Study of Central Receiver Systems with Liquid Metals as Efficient Heat Transfer Fluids*. *Energy Procedia*, 2015. **69**: p. 644-653.
104. Perry R. H., D.W.G., *Perry's Chemical Engineers Handbookk*. Seventh ed. Vol. 1. 1998, New York: McGraw-Hill.
105. Pflieger, N., T. Bauer, C. Martin, M. Eck, A. Worner, *Thermal energy storage – overview and specific insight into nitrate salts for sensible and latent heat storage*. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015. **6**: p. 1487-1497.
106. Turchi, C.S., J. Vidal, M. Bauer, *Molten salt power towers operating at 600–650 °C: Salt selection and cost benefits*. *Solar Energy*, 2018. **164**: p. 38-46.
107. Janz, G.J., R. P. Tomkins, *Molten Salts: Volume 5, Part 1. Additional Single and Multi-Component Salt Systems. Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1980. **9**(4): p. 831-1022.
108. Roscoe, R., *Viscosity Determination by the Oscillating Vessel Method I: Theoretical Considerations*. *Proceedings of the Physical Society*, 1958. **72**(4): p. 576.
109. Romatoski, R.R., L. W. Hu, *Fluoride salt coolant properties for nuclear reactor applications: A review*. *Annals of Nuclear Energy*, 2017. **109**: p. 635-647.
110. Bonk, A., N. Uranga, M. Hernaiz, T. Bauer, *Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018. **67**: p. 69-87.
111. Janz, G.J., *Viscosity*, en *Molten Salts Handbook*. 1967, Academic Press. p. 52-62.
112. Jones, D.A., *Principles and prevention of corrosion*, ed. U.S. River. 1992: Prentice Hall.
113. ASM Internacional, *ASM Handbook. Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloy*. 10th ed, ed. ASM International. Vol. 1. 1990, Materials Park, OH: ASM International.
114. Solar Reserve, *Molten Salt Tower Receiver*. 2018; Consulta: 15/05/2018. Disponible en: <https://www.solarreserve.com/en/technology/molten-salt-tower-receiver>
115. Birks, N., G. H. Meier, F. S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. 2 ed. 2006, Cambridge: Cambridge University Press.
116. Smith, W.F., *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 1992: McGraw-Hill.
117. Beddoes, J., J. G. Parr, *Introduction to Stainless Steels*, ed. A. International. 1999, Materials Park, OH.
118. ASM Internacional, *Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. *ASM Handbook*. , ed. ASM International. Vol. 2. 1990, Materials Park, OH: ASM International.

119. Ahmad, Z., *Selection of materials for corrosive environment*, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Z. Ahmad, Editor. 2006, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 479-549.
120. Mayo, C., *Comparative environmental assessment of two materials suited to central tower CSP technology*. Solar Energy, 2018. **162**: p. 178-186.
121. Maalekian, M., *The Effects of Alloying Elements on Steels (I)*. 2007, Christian Doppler Laboratory for Early Stages of Precipitation.
122. ASM Internacional, *ASM handbook. Volume 20, Material Selection and Design*. 1989: Metals Park, Ohio: ASM International.
123. Misbahul, A.M., *Oxidation Behaviour of IN-738 LC Superalloys in the Presence of Ionic Salts at 1173 K*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2003. **21**: p. 389-398.
124. Kruizenga, A.M., *Corrosion Mechanisms in Chloride and Carbonate Salts*, 2012, SANDIA National Laboratories.
125. ASM Internacional, *ASTM G15-07, Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing*. 2007. ASM International.
126. Gonzalez Fernandez, J.A., *Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión*. 1984, Madrid: Centro Superior de Investigaciones Metalúrgicas.
127. ASM Internacional, *ASM Handbook. Volume 13A, Corrosion: fundamentals, testing, and protection*. 2003, ASM International: Materials Park, OH.
128. Lai, G.Y., *High-Temperature Corrosion And Materials Applications*. 2007: ASM International. 450.
129. Zheng, G., Kelleher, B., Cao, G., Anderson, M., Allen, T., Sridharan, K., *Corrosion of 316 stainless steel in high temperature molten Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> (FLiBe) salt*. Journal of Nuclear Materials, 2015. **461**: p. 143-150.
130. Spiegel, M., P. Biedenkopf, H. J. Grabke, *Corrosion of iron base alloys and high alloy steels in the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eutectic mixture*. Corrosion Science, 1997. **39**(7): p. 1193-1210.
131. Vossen, J., L. Plomp, J. de Wit, G. Rietveld, *Corrosion Behavior of Stainless Steel and Nickel-Base Alloys in Molten Carbonate*. Journal of The Electrochemical Society, 1995. **142**(10): p. 3327-3335.
132. Rapp, R.A., *Hot Corrosion of Materials*, Studies in Inorganic Chemistry. Johannesen and A.G. Andersen, Editores. 1989, Elsevier. p. 291-329.
133. Volkovich, V. A., Griffiths, T. R., Fray, D.J., Thied, R. C., *A new method for determining oxygen solubility in molten carbonates and carbonate-chloride mixtures using the oxidation of UO<sub>2</sub> to uranate reaction*. Journal of Nuclear Materials, 2000. **282**(2): p. 152-158.
134. Frangini, S. Scaccia, S., *The role of foreign cations in enhancing the oxygen solubility properties of alkali molten carbonate systems: Brief survey of existing data and new research results*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(23): p. 12266-12272.
135. Frangini, S., A. Masi, *Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part I. Revisiting molten carbonate properties from a sustainable viewpoint*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(41): p. 18739-18746.
136. Janz, G.J., *Molten carbonate electrolytes as acid-base solvent systems*. Vol. 44. 1967: The Electrochemical Society. 82.



137. Ishitsuka, T., K. Nose, *Stability of protective oxide films in waste incineration environment—solubility measurement of oxides in molten chlorides*. Corrosion Science, 2002. **44**(2): p. 247-263.
138. Cassir, M., Moutiers, G., Devynck, J., Tremillon, B., *Comparative Behaviour of Oxygen Electrochemical Systems in Molten Alkali Carbonates at 500–750°C*. ECS Proceedings Volumes, 1992. **1992-16**: p. 151-161.
139. Tzvetkoff, T., A. Girginov, M. Bojinov, *Corrosion of nickel, iron, cobalt and their alloys in molten salt electrolytes*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(22): p. 5561-5575.
140. Reeve, R.W., A.C. Tseung, *Factors affecting the dissolution and reduction of oxygen in molten carbonate electrolytes. Part 1: Effect of temperature and alkali carbonate mixture*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996. **403**(1): p. 69-83.
141. Ríos, E.G., *Química Inorgánica*. Madrid. 1991. Reverte
142. Stern, K.H., *High temperature properties and decomposition of inorganic salts. Part 2: Carbonates*. NSRDS-NBS ; 30., ed. E.L. Weise and S. United States. National Bureau of. 1969, Washington, D.C: National Bureau of Standards.
143. Cheng, W.J., Chen, D.J., Wang, C. J., *High-temperature corrosion of Cr–Mo steel in molten LiNO<sub>3</sub>–NaNO<sub>3</sub>–KNO<sub>3</sub> eutectic salt for thermal energy storage*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **132**: p. 563-569.
144. Pérez, F.J., M. P. Hierro, D. Duday, C. Gómez, M. Romero, L. Daza, *Hot-Corrosion Studies of Separator Plates of AISI-310 Stainless Steels in Molten-Carbonate Fuel Cells*. Oxidation of Metals, 2000. **53**(3): p. 375-398.
145. Fernández, A. G. Cortes, M., Fuentealba, E., Pérez, F. J., *Corrosion properties of a ternary nitrate/nitrite molten salt in concentrated solar technology*. Renewable Energy, 2015. **80**: p. 177-183.
146. Biedenkopf, P., Spiegel, M., Grabke, H. J., *The corrosion behaviour of iron and chromium in molten (Li<sub>0.62</sub>K<sub>0.38</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*. Electrochimica Acta, 1998. **44**(4): p. 683-692.
147. Biedenkopf, P., M. Spiegel, H. J. Grabke, *High temperature corrosion of low and high alloy steels under molten carbonate fuel cell conditions*. Materials and Corrosion, 1997. **48**(8): p. 477-488.
148. Vossen, J., A. Janssen, J. de Wit, *Corrosion Behavior of Nickel-Iron Alloys in Molten Carbonate*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(1): p. 58-66.
149. Tzvetkoff, T., Gencheva, P., *Mechanism of formation of corrosion layers on nickel and nickel-based alloys in melts containing oxyanions—a review*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **82**(3): p. 897-904.
150. Lim, T., E. R. Hwang, H. Y. Ha, S. W. Nam, I. Oh, S. Hong, *Effects of temperature and partial pressure of CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> on corrosion behaviour of stainless-steel in molten Li/Na carbonate salt*. Journal of Power Sources, 2000. **89**(1): p. 1-6.
151. Attia A.A., Salih, S.A., Baraka, A.M., *Corrosion and passivation behaviors of some stainless steel alloys in molten alkali carbonates*. Electrochimica Acta, 2002. **48**: p. 113-118.
152. Encinas-Sánchez, V., M. T. de Miguel, G. García-Martín, M. I. Lasanta, F. J. Pérez, *Corrosion resistance of Cr/Ni alloy to a molten carbonate salt at various temperatures for the next generation high-temperature CSP plants*. Solar Energy, 2018. **171**: p. 286-292.

- 
153. Ni, C., L. Lu, *Electrochemical Impedance and Modelling Studies of the Corrosion of Three Commercial Stainless Steels in Molten Carbonate*. International Journal of Corrosion, 2014. **2014**: p. 13.
154. Biedenkopf, P., M. Spiegel, H. J. Grabke, *The corrosion behavior of Fe-Cr alloys containing Co, Mn, and/or Ni and of a Co-base alloy in the presence of molten (Li,K)-carbonate*. Materials and Corrosion, 1997. **48**(11): p. 731-743.
155. Janz, G.J., A. Conte, *Corrosion of Gold-Palladium, Nickel and Type 347 Stainless Steel in Molten Alkali Carbonates*. CORROSION, 1964. **20**(7): p. 237-238.
156. Iyer, V.R., O.F. Devereux, *Liquid-Line Corrosion of Nickel in Molten Sodium Carbonate*. Journal of The Electrochemical Society, 1985. **132**(5): p. 1098-1105.
157. Devereux, O.F., K.Y. Kim, K.S. Yeum, *Reactions at the corroding nickel electrode in molten sodium carbonate under CO/CO<sub>2</sub> atmosphere*. Corrosion Science, 1983. **23**(3): p. 205-222.
158. Pérez, F. J., Duday, D., Hierro, M. P., Gómez, C., Agüero, A., García, M. C., Muelas, R., Sanchez Pascual, A., Martinez, L., *Hot corrosion study of coated separator plates of molten carbonate fuel cells by slurry aluminides*. Surface and Coatings Technology, 2002. **161**(2): p. 293-301.
159. Fernández, A.G., L.F. Cabeza, *Molten salt corrosion mechanisms of nitrate based thermal energy storage materials for concentrated solar power plants: A review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019. **194**: p. 160-165.
160. Grabke, H.J., E. Reese, M. Spiegel, *The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits*. Corrosion Science, 1995. **37**(7): p. 1023-1043.
161. Fernández, A.G., H. Galleguillos, F.J. Pérez, *Thermal influence in corrosion properties of Chilean solar nitrates*. Solar Energy, 2014. **109**: p. 125-134.
162. Fernández, A.G., M. Grágeda, H. Galleguillos, *Impurity Influence in Physico-chemical and Corrosion Properties of Chilean Solar Nitrates*. Energy Procedia, 2014. **49**: p. 607-616.
163. Shi W., J. Hao, A. Jianu, Y. Xiu, A. Bonk, A. Weisenburger, T. Bauer, *Molten chloride salts for next generation concentrated solar power plants: Mitigation strategies against corrosion of structural materials*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019. **193**: p. 298-313.
164. Zimnol, M., Graff, A., Sieber, H., Senz, S., Schmidt, S., Mattheis, R., Hesse, D., *Structure and morphology of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> epitaxial films formed by solid state reactions on MgO(100) surfaces*. Solid State Ionics, 1997. **101-103**: p. 667-672.
165. Paik, J.G., M.J. Lee, S.H. Hyun, *Reaction kinetics and formation mechanism of magnesium ferrites*. Thermochimica Acta, 2005. **425**(1): p. 131-136.
166. Zhang, K., X. Li, Y. Duan, D. King, P. Singh, L. Li, *Roles of double salt formation and NaNO<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-promoted MgO absorbent for intermediate temperature CO<sub>2</sub> removal*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **12**: p. 351-358.
167. Ruiz-Cabañas, F. J., Prieto, C., Osuna, R., Madina, V., Fernández, A. I., Cabeza, L. F., *Corrosion testing device for in-situ corrosion characterization in operational molten salts storage tanks: A516 Gr70 carbon steel performance under molten salts exposure*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **157**: p. 383-392.
168. Prieto, C., F. J. Ruiz-Cabañas, A. Rodríguez-Sánchez, C. Rubio, A. I. Fernández, M. Martínez, E. Oro, L. F. Cabeza, *Effect of the impurity magnesium nitrate in the thermal decomposition of the solar salt*. Solar Energy, 2018.
-

169. Fernández, A.G., F. J. Pérez, *Improvement of the corrosion properties in ternary molten nitrate salts for direct energy storage in CSP plants*. Solar Energy, 2016. **134**(Supplement C): p. 468-478.
170. Audigié, P., V. Encinas-Sanchez, M. Juez-Lorenzo, S. Rodriguez, M. Gutierrez, F. J. Perez, A. Agüero, *High temperature molten salt corrosion behavior of aluminide and nickel-aluminide coatings for heat storage in concentrated solar power plants*. Surface and Coatings Technology, 2018. **349**: p. 1148-1157.
171. Agüero, A., P. Audigié, S. Rodríguez, V. Encinas-Sánchez, M.T. de Miguel, F.J. Pérez, *Protective Coatings for High Temperature Molten Salt Heat Storage Systems in Solar Concentration Power Plants*, in *SolarPaces 2017*. 2017: Santiago de Chile.
172. Agüero, A., F. J. Garcia de Blas, M. C. Garcia, R. Muelas, A. Roman, *Thermal spray coatings for molten carbonate fuel cells separator plates*. Surface and Coatings Technology, 2001. **146-147**: p. 578-585.
173. Cao, D., Y. Ma, Z. Shi, J. Xu, X. Hu, Z. Wang, *Corrosion behavior of Fe-Ni alloys in molten  $KF-AlF_3-Al_2O_3$  salts at 700 °C*. Corrosion Science, 2019. **156**: p. 32-43.
174. Cao, D., Z. Shi, J. Xu, X. Hu, Z. Wang, *Electrochemical Oxidation of Fe-Ni Alloys in Cryolite-Alumina Molten Salts at High Temperature*. Journal of The Electrochemical Society, 2019. **166**(4): p. E87-E96.
175. Tian, Z., Y. Lai, S. Yang, L. Jie, J. Hwang, Y. Liu, *Anodic Corrosion Behavior of  $NiFe_2O_4$ -Based Cermet in  $Na_3AlF_6-K_3AlF_6-AlF_3$  for Aluminum Electrolysis*. The Minerals, Metals & Materials Society, 2015. **46**.
176. Frangini, S., *Corrosion of metallic stack components in molten carbonates: Critical issues and recent findings*. Journal of Power Sources, 2008. **182**(2): p. 462-468.
177. Burkhardt, J.J., G.A. Heath, C.S. Turchi, *Life Cycle Assessment of a Parabolic Trough Concentrating Solar Power Plant and the Impacts of Key Design Alternatives*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(6): p. 2457-2464.
178. Oficina de Eficiencia Energética y Energías Renovables de los Estados Unidos, *Solar Research Spotlight: Concentrating SolarThermal Power*, Oficina de Eficiencia Energética y Energías Renovables de los Estados Unidos, Editor. 2017.
179. Viswanathan, R., W. Bakker, *Materials for ultrasupercritical coal power plants—Boiler materials: Part 1*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2001. **10**(1): p. 81-95.
180. Viswanathan, R., W. Bakker, *Materials for ultrasupercritical coal power plants—Turbine materials: Part II*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2001. **10**(1): p. 96-101.
181. Ahn, Y., Bae, S. J., Kim, M., Cho, S. K., Baik, S., Lee, J., Cha, J. E., *Review of supercritical CO2 power cycle technology and current status of research and development*. Nuclear Engineering and Technology, 2015. **47**(6): p. 647-661.
182. Fernández-Torrijos, M., K.J. Albrecht, C.K. Ho, *Dynamic modeling of a particle/supercritical CO2 heat exchanger for transient analysis and control*. Applied Energy, 2018. **226**: p. 595-606.
183. Sarvghad, M., Delkasar, S., Collard, D., Tassan, M., Will, G., Steinberg, T. A., *Materials compatibility for the next generation of Concentrated Solar Power plants*. Energy Storage Materials, 2018. **14**: p. 179-198.



- 
184. Walczak, M., Pineda, F., Fernández, A. G., Mata-Torres, C., Escobar, R. A., *Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **86**: p. 22-44.
185. Janz, G.J., *Molten Salts Data as Reference Standards for Density, Surface Tension, Viscosity, and Electrical Conductance: KNO<sub>3</sub> and NaCl*. 1980. **9**(4): p. 791-830.
186. Janz, G.J., et al., *Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: data on single and multi-component salt systems*. 1979, Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, NY (USA). Cogswell Lab.
187. Petri, R.J., T. D. Claar, L.G. Marianowski, *Evaluation of molten carbonates as latent heat thermal energy storage materials*. Conference: 14. Intersociety Energy Conversion Conference, Boston, MA, USA, 5 Aug 1979. 1979: Institute of Gas Technology, Chicago, IL; None. Medium: X; Size: Pages: 7.
188. Shin, B.C., S.D. Kim, W.H. Park, *Ternary carbonate eutectic (lithium, sodium and potassium carbonates) for latent heat storage medium*. Solar Energy Materials, 1990. **21**(1): p. 81-90.
189. Mar R. W., Carling, R. W., *The application of molten salts to large solar power systems.*, in *3rd International Molten Salt Symposium in the 158th Meeting of The Electrochemical Society*, T.E. Society, Editor. 1981, The Electrochemical Society: Hollywood, Florida.
190. Petri, R. J., T.D. Claar, R. R. Tison, L. G. Marianowski., *High-Temperature Molten Salt Thermal Energy Storage Systems*, in *Thermal Energy Storage: Fourth Annual Review Meeting*. 1980, Institute of gas technology.
191. Ejima, T., Y. Sato, T. Yamamura, K. Tamai, M. Hasebe, M. S. Bohn, G. J. Janz, *Viscosity Measurements: Molten Ternary Carbonate Eutectic*. 1987. **7**: p. 317-323.
192. Selman, J. R., Claar, T. D. *Proceedings of the symposium on molten carbonate fuel cell technology*, ed. J.R. Selman y T.D. Claar. 1984: The Electrochemical Society.
193. Rapp, R.A., K.S. Goto. *The Hot Corrosion of Metals by Molten Salts*. en *Second International Symposium on Molten Salts*. 1981. Pittsburgh.
194. Kalogirou, S.A., *Industrial Process Heat, Chemistry Applications, and Solar Dryers*, en *Solar Energy Engineering*, S.A. Kalogirou, Editor. 2009, Academic Press: Boston. p. 391-420.
195. Wee, J.-H., *Carbon dioxide emission reduction using molten carbonate fuel cell systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **32**: p. 178-191.
196. Frangini, S., A. Masi, *Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part II. Review of recent literature*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(42): p. 18971-18994.
197. *Web of Science*. 2019; Consulta: 12/04/2019. Disponible en: <https://www.fecyt.es/es/recurso/web-science>
198. *Tutoriales Biblioteca Universidad Complutense de Madrid*. 2019; Consulta: 12/04/2019. Disponible en: [https://www.ucm.es/data/cont/docs/402-2018-02-20-WoS\\_oct2017.pdf](https://www.ucm.es/data/cont/docs/402-2018-02-20-WoS_oct2017.pdf)
199. Martín-Martín, A., et al., *Google Scholar, Web of Science, and Scopus: A systematic comparison of citations in 252 subject categories*. Journal of Informetrics, 2018. **12**(4): p. 1160-1177.
200. Alonso, A., *Producción científica en Europa*, en *El País*. 2017. Consulta: 12/04/2019. Disponible en: [https://elpais.com/elpais/2017/07/18/media/1500378346\\_673797.html](https://elpais.com/elpais/2017/07/18/media/1500378346_673797.html)
-

- 
201. *Espacenet*. Consulta: 13/04/2019. Disponible en: <https://worldwide.espacenet.com/>
202. Takeshi, T., Ikuhiko, M., Yasou, K., Kazutoshi, I., *Heat storage material*. 1983: Japón. JPS58108288.
203. Takeshi, T., Ikuhiko, M., Yasou, K., Kazutoshi, I., *Heat storage material*. 1985: Japón. JPS6049081.
204. Takeshi, T., Ikuhiko, M., Yasou, K., Kazutoshi, I., *Heat storage material*. 1984: Japón. JPS59170179.
205. Kazuhiko, K., Kouzou, K., Hiromitsu, S., *Thermal energy storage agent composition*, 1990: Japón. JP19840039307
206. Kazuhiko, K., Kouzou, K., Hiromitsu, S., *Thermal energy storage agent composition*, 1988: Japón. JPS6367835
207. Hook, V., H. Jerrold, *Thermal energy storage*, Organización Raytheon Co. 1986. Estados Unidos. US4603003
208. Shaohai, C., *Energy storage material composition of 58 DEG C L*. Beijing JIngxin Xiangneng Technology Co, Editor. 2012: China. CN102786913
209. Lingyun, X., M. Zhongfang, W. Zhiwei, *Mixed carbonate type heat transfer and storage working medium and application thereof* L. Baijirui (Tianjin) New Energy Co, Editor. 2013: China. CN105199679
210. Binyamini, S., Z. Kotler, E. Lipman, *Thermal energy storage medium with carbonate salts and use of the thermal energy storage medium*, S.C.S.P. LTD, Editor. 2012. WO2012130285
211. Wei Xiaolan, Ding Jing, Liao Min, Yang Xiaoxi, Yang Jianping., *Carbonate molten heat transmission and thermal storage medium, preparation thereof and applications*, G.H.G.C. LTD, Editor. 2008: China. CN101289612
212. Ding Jing, Wei Xiaolan, Yang Jianping, Liao Min, Yang Xiaoxi, *Lithium-containing molten salt creosote thermal transmission heat storage medium, preparation and uses thereof*, Sun Yat-Sen University, Institute of electrical engineering y Chinese Academy of sciences, Editors. 2009: China. CN101508888
213. Zhiyong, Z., *Quartz sand-molten carbonate composite heat-transfer heat-storage medium and preparation method thereof*, Shenzhen Enesoon Science & Technology Co LTD, Editor. 2014: China. CN103911120
214. Zhiyong, Z., *Sodium silicate-molten carbonate composite heat-transfer heat-storage medium and its preparation method and use*, Shenzhen Enesoon Science & Technology Co LTD, Editor. 2014: China. CN103911126
215. Zhiyong, Z., *Molten nano-carbonate heat transfer and accumulation medium, and preparation method and application thereof* henzhen, Enesoon Science & Technology Co LTD, Editor. 2014: China. CN103923619
216. Binyamini, S., Y. Tamar, M. Uebler, *Heat storage medium useful for thermal energy storage of a solar thermal power plant, comprises mixture of inorganic sulfate and/or carbonate, and inorganic nanoparticles*, Siemens Concentrated Solar Power LTD, Editor. 2014: Alemania. DE102012211917
-

- 
217. Mehmeti, A., J. P. Perez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, A. Angelis-Dimakis, S. J. McPhail, *Exergetic, environmental and economic sustainability assessment of stationary Molten Carbonate Fuel Cells*. Energy Conversion and Management, 2018. **168**: p. 276-287.
218. Lamnatou, C. , D. Chemisana, *Concentrating solar systems: Life Cycle Assessment (LCA) and environmental issues*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **78**: p. 916-932.
219. Klein, S., E.S. Rubin, *Life cycle assessment of greenhouse gas emissions, water and land use for concentrated solar power plants with different energy backup systems*. Energy Policy, 2013. **63**: p. 935-950.
220. Kuenlin, A., G. Augsburg, L. Gerber, F. Marechal, *Life Cycle Assessment and Environomic Optimization of Concentrating Solar Thermal Power Plants*, 2013. 26<sup>th</sup> International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS2013), Guilin, China, July 16-19, 2013.
221. Ehtiwesh, I., M.C. Coelho, A.C.M. Sousa, *Exergetic and environmental life cycle assessment analysis of concentrated solar power plants*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **56**: p. 145-155.
222. Batuecas, E., Mayo, C., Díaz, R., Pérez, F. J., *Life Cycle Assessment of heat transfer fluids in parabolic trough concentrating solar power technology*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. **171**: p. 91-97.
223. Pérez F. J., E. Batuecas, V. Encinas-Sanchez, M. I. Lasanta, M. T. de Miguel, G. Garcia-Martin, C. Mayo, R. Diaz, *Life cycle assessment of the fluids used in a concentrated solar power plant*. 2018. **2033**(1): p. 19 - 25.
224. Factsage, *Fact FTSalt Salt Databases*, en *FTsalt compound database*, Factsage group, Editor. 2003, Factasage.
225. Wu, Y., N. Ren, T. Wang, C. Ma, *Experimental study on optimized composition of mixed carbonate salt for sensible heat storage in solar thermal power plant*. Solar Energy, 2011. **85**(9): p. 1957-1966.
226. Vossen J., R.C. Makkus., J. de Wit, *Corrosion behaviour of nickel - chromium alloys in molten carbonate*. Materials and Corrosion, 1997. **48**: p. 157 - 164.
227. Vossen, J., L. Plomp, J. de Wit, , *Corrosion of Nickel in Molten Carbonate*. Journal of The Electrochemical Society, 1994. **141**(11): p. 3040-3049.
228. Biedenkopf, P., M. M. Bischoff, T. Wochner, *Corrosion phenomena of alloys and electrode materials in Molten Carbonate Fuel Cells*. Materials and Corrosion, 2000. **51**(5): p. 287-302.
229. Gonzalez-Rodriguez J. G., M. Gonzalez-Castañeda, V. M. Salinas-Bravo, J. Porcayo-Calderon, G. Rosas, *Effect of heat treatment and chemical composition on the corrosion behavior of FeAl intermetallics in molten (Li+K)carbonate*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(2): p. 799-804.
230. Ni, C., L. Lu, C. Zeng, Y. Niu, *Electrochemical impedance studies of the initial-stage corrosion of 310S stainless steel beneath thin film of molten (0.62Li,0.38K)2CO3 at 650°C*. Corrosion Science, 2011. **53**(3): p. 1018-1024.
231. Pérez F. J., M.P. Hierro, C. Gomez, D. Duday, M. Romero, *Estudio de la corrosión de diferentes aleaciones en sales de carbonatos fundidos con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2000. **39**(3): p. 323 - 328.
-

232. S., Frangini, *Corrosion Behavior of AISI 316L Stainless Steel and ODS FeAl Aluminide in Eutectic Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Molten Carbonates under Flowing CO<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> Gas Mixtures*. *Oxidation of Metals*, 2000. **53**(139-156).
233. Factsage, *FTsalt - FACT Salt Phase Diagrams*. 2003. Consulta: 02/08/2019. Disponible en: [http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt\\_Figs.htm](http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm)
234. Vignarooban, K., et al., *Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review*. *Applied Energy*, 2015. **146**: p. 383-396.
235. An, X., J. Cheng, P. Zhang, Z. Tang, J. Wang, *Determination and evaluation of the thermophysical properties of alkali carbonate eutectic*. Vol. 190. 2016.
236. Fereres, S., C. Prieto, P. Giménez-Gavarrrell, A. Rodríguez, P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, *Molten carbonate salts for advanced solar thermal energy power plants: Cover gas effect on fluid thermal stability*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018. **188**: p. 119-126.
237. Kojima, T., Y. Miyazaki, K. Nomura, K. Tanimoto, *Density, Surface Tension, and Electrical Conductivity of Ternary Molten Carbonate System Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Methods for Their Estimation*. Vol. 155. 2008. 150-156.
238. Liu, Q., R.A. Lange, *New density measurements on carbonate liquids and the partial molar volume of the CaCO<sub>3</sub> component*. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003. **146**(3): p. 370-381.
239. Zhang, Z., Y. Yuan, N. Zhang, Q. Sun, X. Cao, S. Alelyani, *Enhanced thermal properties of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanofluids with nanoalumina for heat transfer in high-temperature CSP systems*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017. **128**(3): p. 1783-1792.
240. Kojima, T., Miyazaki, Y., Nomura, K., Tanimoto, K., *Density, Molar Volume, and Surface Tension of Molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Containing Alkaline Earth (Ca, Sr, and Ba) Carbonates*. 2003. **150**(11): p. E535-E542.
241. Sang, L. X., Cai, M., Ren, N., Wu, Y. T., *Study on Modification of Ternary Carbonates with Additives*. *Energy Procedia*, 2015. **69**: p. 1023-1028.
242. Sang, L., M. Cai, N. Ren, Y. Wu, C. Burda, C. Ma, *Improving the thermal properties of ternary carbonates for concentrating solar power through simple chemical modifications by adding sodium hydroxide and nitrate*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014. **124**: p. 61-66.
243. Nippon Steel. *HR3C Data Sheet*. 2013; Consulta: 26/02/2017. Disponible en: <http://www.tubular.nipponsteel.com/product-services/specialty-tube/product/hr3c>
244. Zhang, Z., Z. Hu, H. Tu, S. Schmauder, G. Wu, *Microstructure evolution in HR3C austenitic steel during long-term creep at 650°C*. *Materials Science and Engineering: A*, 2017. **681**: p. 74-84.
245. Zhang, Z., et al., *Microstructure evolution in HR3C austenitic steel during long-term creep at 650°C*. *Materials Science and Engineering: A*, 2017. **681**: p. 74-84.
246. Wang, B., Z. Liu, S. Cheng, C. Liu, J. Wang, *Microstructure Evolution and Mechanical Properties of HR3C Steel during Long-term Aging at High Temperature*. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2014. **21**(8): p. 765-773.
247. Vallourec. *Reheaters and Superheaters*. Consulta: 15/02/2019. Disponible en: <http://www.vallourec.com/fossilpower/EN/Application/Pages/reheaters.aspx>
248. Gasik, M.I., *Technology of Niobium Ferroalloys, Handbook of Ferroalloys*, M. Gasik, Editor. 2013, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 411-419.

- 
249. de Miguel, M.T., V. Encinas-Sánchez, M. I. Lasanta, G. García-Martín, Pérez, F. J., *Corrosion resistance of HR3C to a carbonate molten salt for energy storage applications in CSP plants*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **157**: p. 966-972.
250. Sandvik. *Sanicro 28 Data Sheet*. 2005; Consulta: 15/02/2017. Disponible en: <https://www.materials.sandvik/es-es/materials-center/material-datasheets-fichas-tecnicas/tube-and-pipe-seamless/sanicro-28/>
251. Varis, T., Bankiewicz, D., Yrjas, P., Oksa, M., Suhonen, T., Tuurna, S., Ruusuvaori, K., Holmström, S., *High temperature corrosion of thermally sprayed NiCr and FeCr coatings covered with a KCl–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt mixture*. Surface and Coatings Technology, 2015. **265**: p. 235-243.
252. Agüero, A., Baráibar, I., Gutiérrez, M., Hernández, M., Muelas, R., Rodríguez, S., *Biomass corrosion behavior of steels and coatings in contact with KCl/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 550°C under an oxy-fuel combustion atmosphere: A screening laboratory test*. Surface and Coatings Technology, 2018. **350**: p. 188-200.
253. Skrifvars, B. J., Backman, R., Hupa, M., Salmenoja, K., Vakkilainen, E., *Corrosion of superheater steel materials under alkali salt deposits Part 1: The effect of salt deposit composition and temperature*. Corrosion Science, 2008. **50**(5): p. 1274-1282.
254. Special Metals. *Inconel 617 Data Sheet*. 2005; Consulta: 15/02/2017. Disponible en: <http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-617.pdf>
255. El-Awadi, G.A., S. Abdel-Samad, E.S. Elshazly, *Hot corrosion behavior of Ni based Inconel 617 and Inconel 738 superalloys*. Applied Surface Science, 2016. **378**: p. 224-230.
256. Pérez, F.J., M.P. Hierro, J. Nieto, *Waste incineration corrosion processes: Oxidation mechanisms by electrochemical impedance spectroscopy*. 2008. **59**(7): p. 566-572.
257. Nandi, S., G.J. Reddy, K. Singh, *Microstructural Changes in IN617 Superalloy during Creep at High Temperatures*. Procedia Engineering, 2014. **86**: p. 66-70.
258. Gorman, D. M., Higginson, R. L., Du, Hailiang, McColvin, Gordon, Fry, A. T., Thomson, R. C., *Microstructural analysis of steam oxidation of IN617 for use in ultra-supercritical steam plants*. Materials at High Temperatures, 2012. **29**(2): p. 81-88.
259. Di Martino, S. F., Faulkner, R. G., Hogg, S. C., Vujic, S., Tassa, O., *Characterisation of microstructure and creep properties of alloy 617 for high-temperature applications*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **619**: p. 77-86.
260. Special Metals. *Inconel 625 Data Sheet*. 2013; Consulta: 15/02/2019. Disponible en: <http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-625.pdf>
261. Pérez, F. J., Nieto, J., Trilleros, J. A., Hierro, M. P., *Hot Corrosion Monitoring of Waste Incineration Corrosion Processes Using Electrochemical Techniques*. Materials Science Forum, 2006. **522-523**: p. 531-538.
262. McConohy, G., A. Kruizenga, *Molten nitrate salts at 600 and 680°C: Thermophysical property changes and corrosion of high-temperature nickel alloys*. Solar Energy, 2014. **103**: p. 242-252.
263. Jian, L., C.Y. Yuh, M. Farooque, *Oxidation behavior of superalloys in oxidizing and reducing environments*. Corrosion Science, 2000. **42**(9): p. 1573-1585.
264. Gomez-Vidal, J.C., J. Noel, J. Weber, *Corrosion evaluation of alloys and MCrAlX coatings in molten carbonates for thermal solar applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **157**: p. 517-525.
-



- 
265. Sandmeyer Steel. *316L Stainless Steel Data Sheet*. 2014; Consulta: 15/02/2017. Disponible en: <https://www.sandmeyersteel.com/images/316-316l-317l-spec-sheet.pdf>
266. Nickel Developmente Institute., *High temperature characteriscitics of stainless steels*, ed. American Iron and Steel Institute. 1979.
267. Shores, D. A., P. Singh, *Molten Carbonate Fuel Cell Technology. The Electrochemical Society Proceedings Serie*. 1984. Pennington, New Jersey.
268. Sarvghad, M., T. A. Steinberg, G. Will, *Corrosion of steel alloys in eutectic NaCl+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 700°C and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 450°C for thermal energy storage*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. **170**: p. 48-59.
269. Sarvghad, M., T. A. Steinger, G. Will, *Corrosion of stainless steel 316 in eutectic molten salts for thermal energy storage*. Solar Energy, 2018. **172**: p. 198 - 203.
270. Sah, S., E. Tada, A. Nishikata, *Corrosion behaviour of austenitic stainless steels in carbonate melt at 923 K under controlled CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> environment*. Corrosion Science, 2018. **133**: p. 310-317.
271. Sandmeyer Steel. *310 Stainless Steel Data Sheet*. 2014; Consulta: 15/02/2019. Disponible en: <https://www.sandmeyersteel.com/images/310-spec-sheet.pdf>
272. Kreuer, K. *Fuel Cells. Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, ed. K.-D. Kreuer. 2013.
273. Sandmeyer Steel. *347 Stainless Steel Data Sheet*. 2014; Consulta: 15/02/2019. Disponible en: <https://www.sandmeyersteel.com/images/Alloy347-SpecSheet.pdf>
274. Larry Martin. *High-temp Nickel alloys & stainless steels for concentrated solar power*. 2018; Consulta: 21/02/2019. Disponible en: <http://www.stainless-steel-world.net/webarticles/2018/11/12/high-temp-nickel-alloys-stainless-steels-for-concentrated-solar-power.html>
275. Janz, G.J., A. Conte, *Potentiostatic polarization studies in fused carbonates—II. Stainless steel*. Electrochimica Acta, 1964. **9**(10): p. 1279-1287.
276. Sanmeyer Steel. *321 Stainless Steel Data Sheet*. 2014; Consulta: 28/02/2019 Disponible en: <https://www.sandmeyersteel.com/images/Alloy321-SpecSheet.pdf>
277. Kruizenga, A., D. Gill, *Corrosion of Iron Stainless Steels in Molten Nitrate Salt*. Energy Procedia, 2014. **49**: p. 878-887.
278. Weber-Anneler, H., R. W. Arndt, *Thermal methods of analysis/differential scanning calorimetry in theory and application*. Thermochimica Acta, 1985. **85**: p. 271-274.
279. Brown E.M., *Introduction to Thermal Analysis*. Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 1. 2001: Springer. 264.
280. Brown, M.E., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2 ed, ed. P.K. Gallagher. Vol. 1. Principles and Practices. 1998: Elsevier.
281. Skoog D. A., F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*. 5ª Ed. ed, ed. McGraw Hill. 2001.
282. TA Instruments, *Thermal Analysis. Differential Scanning Calorimetry*. 2018.Consulta: 03/03/2017. Disponible en: [http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/DSC\\_AQ20.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/DSC_AQ20.pdf)
283. Gmelin, E., S.M. Sarge, *Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters*. Thermochimica Acta, 2000. **347**(1): p. 9-13.
-

- 
284. Alexander, K.S., A.T. Riga, P.J. Haines, *Thermoanalytical Instrumentation and Applications*, in *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*, J. Cazes, Editor. 2005, Marcel Dekker. p. 13 - 15.
285. Pacheco, J. E., Dunkin, S. R., *Assessment of molten-salt solar central-receiver freeze-up and recovery events*, in *Office of Scientific & Technical Information Technical Reports*. 1996, UNT Libraries Government Documents Department.
286. Deign, J., *Molten salt: how to avoid the big freeze*, en *New Energy Update: CSP*. 2012. Consulta: 14/09/2016. Disponible en: <http://analysis.newenergyupdate.com/csp-today/technology/molten-salt-how-avoid-big-freeze>
287. Lasanta, M.I., *Estudio de adiciones de bismuto en aleaciones zinc-aluminio*, en *Ciencias Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2013, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
288. TA Instruments, *Thermal Analysis. Simultaneous TGA/DSC*. 2010. Consulta: 25/09/2016. Disponible en: [http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2006\\_SDT\\_Brochure.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2006_SDT_Brochure.pdf)
289. Fernández, A.G., M.I. Lasanta, F.J. Pérez, *Molten Salt Corrosion of Stainless Steels and Low-Cr Steel in CSP Plants*. *Oxidation of Metals*, 2012. **78**(5): p. 329-348.
290. Chen, C., Tran, T., Olivares, R., Wright, S., Sun, S., *Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Melting Point and Thermal Stability of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Based Salts*. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2014. **136**(3).
291. Wasserscheid, P., Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*. 2 ed. 2008: Wiley.
292. TA Instruments, *Modulated DSC (MDSC). How does it work?* 2008. Consulta: 12/10/2017. Disponible en: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/MDSC.pdf>
293. Gomez-Vidal, J.C., E. Morton, *Castable cements to prevent corrosion of metals in molten salts*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016. **153**: p. 44-51.
294. Wang, W., B. Guan, X. Li, J. Lu, J. Ding, *Corrosion behavior and mechanism of austenitic stainless steels in a new quaternary molten salt for concentrating solar power*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019. **194**: p. 36-46.
295. Liu, B., X. Wei, W. Wang, J. Lu, J. Ding, *Corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> eutectic salt for concentrating solar power*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017. **170**: p. 77-86.
296. AENOR, *Removal of Corrosion Products From Corrosion Test Specimens*, en *Corrosion of metals and alloys*. 2009. ISO 8407:2009.
297. H.E. Exner; S. Weinbruch, *Scanning Electron Microscopy*, en *ASM Handbook*. 2004, ASM International. p. 355-367.
298. Khursheed, A., *Scanning electron microscope optics and spectrometers*. 2010. 1-403.
299. JEOL SEM. *Scanning Electron Microscope A to Z*. 2006. Consulta: 31/07/2019. Disponible en: [https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem\\_atoz\\_all.pdf](https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf)
300. Universidad Complutense de Madrid. *Centro de Apoyo a la Investigación de Técnicas Geológicas*. 2019; Consulta: 14/04/2019. Disponible en: <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/microscopia-electronica-de-barrido-meb>
301. Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy*. Springer Series in Optical Sciences. 1998.
302. Orellana, A.M., *Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS)*, in *Servicio de Microscopía Electrónica*, U.d. Málaga, Editor. 2010.
-

303. Naik Kardile, A., *Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil*. Boletín del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial, 1975. **64**: p. 39 - 50.
304. Thermofisher. *SEM technology: the role of the electron beam voltage in electron microscopy analysis*. 2018; Consulta: 21/06/2019. Disponible en: <https://blog.phenom-world.com/sem-technology-electron-beam-voltage>
305. Steehler, J.K., *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook, 3rd Edition (Cazes, Jack)*. Journal of Chemical Education, 2005. **82**(9): p. 1315.
306. Tolosa J. O., C. A. Ortiz, *Caracterización de películas delgadas mediante el difractómetro X'Pert-PROPANalytical*. Revista de Física, 2014. **48**: p. 38-51.
307. Universidad Complutense de Madrid. *Centro de Asistencia a la Investigación Difracción de Rayos X*. 2019; Consulta: 21/06/2019. Disponible en: <http://webs.ucm.es/centros/webs/cai5084/index.php?tp=Difracci%F3n%20de%20Polvo&a=dir3&d=23115.php>
308. Batuecas, E., *Análisis del comportamiento medioambiental de aceros y fluidos de transferencia de calor implicados en centrales termosolares con tecnología cilindro-parábola y almacenamiento térmico*, en *Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2017, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
309. Comisión Europea, *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance*. 2010. Consulta: 11/03/2017. Disponible en: <https://eplca.jrc.ec.europa.eu/uploads/ILCD-Handbook-General-guide-for-LCA-DETAILED-GUIDANCE-12March2010-ISBN-fin-v1.0-EN.pdf>
310. Pascual-González, J., G. Guillén-Gosálbez, J.M. Mateo-Sanz, L. Jiménez-Esteller, *Statistical analysis of the ecoinvent database to uncover relationships between life cycle impact assessment metrics*. Journal of Cleaner Production, 2016. **112**: p. 359-368.
311. Frischknecht, R., G. Rebitzer, *The ecoinvent database system: a comprehensive web-based LCA database*. Journal of Cleaner Production, 2005. **13**(13): p. 1337-1343.
312. Encinas-Sánchez, V., Batuecas, E., Macías-García, A., Mayo, C., Díaz, R., Pérez, F. J., *Corrosion resistance of protective coatings against molten nitrate salts for thermal energy storage and their environmental impact in CSP technology*. Solar Energy, 2018. **176**: p. 688-697.
313. Sánchez-Femat, M.E., *Beneficios económicos de la huella de carbono del producto*, in *5º Congreso nacional de investigación en cambio climático*. 2015: Ciudad de México.
314. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos de Barcelona. *Análisis de Ciclo de Vida*. Camins OpenCourseWare 2018; Consulta: 09/04/2018. Disponible en: [https://portal.camins.upc.edu/materials\\_guia/250504/2013/Analisis%20del%20Ciclo%20de%20Vida.pdf](https://portal.camins.upc.edu/materials_guia/250504/2013/Analisis%20del%20Ciclo%20de%20Vida.pdf)
315. Schmidt, J.H., *Development of LCIA characterisation factors for land use impacts on biodiversity*. Journal of Cleaner Production, 2008. **16**(18): p. 1929-1942.
316. Curran, M.A., M. Mann, G. Norris, *The international workshop on electricity data for life cycle inventories*. Journal of Cleaner Production, 2005. **13**(8): p. 853-862.
317. Martín, M., *Industrial Chemical Process Analysis and Design*, ed. M. Martín. 2017, Boston: Elsevier.



- 
318. Comisión Europea. *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry* Large volume solid inorganic chemicals family 2007; Consulta: 03/03/2018. Disponible en: [https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvic-s\\_bref\\_0907.pdf](https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvic-s_bref_0907.pdf)
319. Vynova. *Potassium Derivatives*. 2019; Consulta: 11/04/2018. Disponible en: <https://www.vynova-group.com/products/potassium-derivatives>
320. Bell, T. *An Overview of Commercial Lithium Production*. 2019; Consulta: 11/04/2018. Disponible en: <https://www.thebalance.com/lithium-production-2340123>
321. Pokorny, L., Maturana, I., *Sodium Nitrate*, en *Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000. Kirk-Othmer.
322. Asociación de productores de fertilizantes europeos. *Production of ammonium nitrate and calcium nitrate*, en *Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry*, European fertilizer Manufacturers' Association, Editor. 2000.
323. White, A., K. Shapiro, *Life Cycle Assessment*. Environmental Science & Technology, 1993. **27**(6): p. 1016-1017.
324. Comisión Europea. *European Platform on Life Cycle Assessment*. 2010; Consulta: 26/08/2018. Disponible en: <https://eplca.jrc.ec.europa.eu/ilcd.html>
325. Althaus, H., Doka, G., Dones, R., Frischknecht, R., Hellweg, S., Humbert, S., Jungbluth, N., Köllner, T., Loerincik, Y., Margni, M., Nemecek, T., *Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods*, in *Ecoinvent reports*, B.W. Roland Hischer, Editor. 2010.
326. Safari, A., Saidur, R., Sulaiman, F. A., Xu, Yan, Dong, Joe, *A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **70**: p. 905-919.
327. Mettler Toledo. *Interpreting DSC curves*, in *Thermal Analysis UserComs*, Mettler Toledo, Editor. 2010. Consulta: 28/07/2018. Disponible en: [https://www.mt.com/es/en/home/applications/Application\\_Browse\\_Laboratory\\_Analytics/Application\\_Browse\\_thermal\\_analysis/TA\\_UserCom.html](https://www.mt.com/es/en/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/Application_Browse_thermal_analysis/TA_UserCom.html)
328. Beaupere, N., U. Soupremanien, L. Zalewski, *Nucleation triggering methods in supercooled phase change materials (PCM), a review*. Thermochimica Acta, 2018. **670**: p. 184-201.
329. Omran, S., P. Heggs, Y. Ding, *The Influence of Moisture Content on the Evaluation of Latent Heat of Molten Salts used for Thermal Energy Storage Applications*. Energy Procedia, 2014. **46**: p. 317-323.
330. Lee, S., M. Kim, M. Hwang, K. Kim, C. Jeon, J. Song, *Thermal stability and viscosity behaviors of hot molten carbonate mixtures*. Experimental Thermal and Fluid Science, 2013. **49**: p. 94-104.
331. Turchi, C., K. Parthiv, A. Sertac, F. Flores, *Domestic Material Content in Molten-Salt Concentrating Solar Power Plants*. 2015: United States.
332. *Guideline on Powder X-Ray Diffraction (XRD). General Overview*. 2016; Consulta: 11/06/2019. Disponible en: <http://www.nf-itwg.org/pdfs/ITWG-INFL-PXRD.pdf>
333. Dutrow, B.L. *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. 2019; Consulta: 01/05/2019. Disponible en: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)
-

334. Williams, T.J.G., Mickey E.; Sanchez, Matthew S., *A needle in the X-Ray haystack: detection limits in powder X-Ray Diffraction of geologic materials*. en *Geological Society of America Annual meeting*. 2007. Denver, Colorado.
335. Zhao, W. G. Sprachmann, Z. Li, N. Cai, X. Zhang., *Effect of  $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$  on the regeneration energy consumption of potassium-based sorbents for  $CO_2$  capture*. Vol. 112. 2013.
336. Waterfield, C. G., Linford, R. G., Goalby, B. B., Bates, T. R., Elyard, C. A., Staveley, L., *Thermodynamic investigation of disorder in the hydrates of sodium carbonate*. Transactions of the Faraday Society, 1968. **64**(0): p. 868-874.
337. Berg, R.L., C.E. Vanderzee, *Thermodynamics of carbon dioxide and carbonic acid: (a) the standard enthalpies of solution of  $Na_2CO_3$  (s),  $NaHCO_3$  (s), and  $CO_2$  (g) in water at 298.15 K; (b) the standard enthalpies of formation, standard Gibbs energies of formation, and standard entropies of  $CO_2$  (aq),  $HCO_3^-$  (aq),  $CO_3^{2-}$  (aq),  $NaHCO_3$  (s),  $Na_2CO_3$  (s),  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$  (s), and  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  (s)*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1978. **10**(12): p. 1113-1136.
338. Hartman, M., O. Trnka, V. Vesel, K. Svodoba, *Thermal dehydration of the sodium carbonate hydrates*. Chemical Engineering Communications, 2001. **185**(1): p. 1-16.
339. Reading, M., A. Luget, and R. Wilson, *Modulated differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta, 1994. **238**: p. 295-307.
340. Thomas, L.C., *Why Modulated DSC? An Overview and Summary of Advantages and Disadvantages Relative to Traditional DSC*. TA Instruments, 2005(1): p. 8.  
Consulta: 22/08/2017. Disponible en:  
[http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TP\\_006\\_MDSC\\_num\\_1\\_MDSC.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TP_006_MDSC_num_1_MDSC.pdf)
341. Marcus, Y., *The viscosity and electrical conductivity of single molten salts*. Chemical Physics Letters, 2016. **659**: p. 40-42.
342. Ni, H. J. Wu, Z. Sun, G. Lu, J. Yu, *Insight into the viscosity enhancement ability of  $Ca(NO_3)_2$  on the binary molten nitrate salt: A molecular dynamics simulation study*. Chemical Engineering Journal, 2018.
343. Popescu, A., V. Constantin, *Viscosity of Alkali Fluoride Ionic Melts at Temperatures up to 373.15 K above Melting Points*. Vol. 202. 2014. 150527094519003.
344. Shao, C., J. Zhou, y W. Cheng, *Experimental and numerical study of external performance and internal flow of a molten salt pump that transports fluids with different viscosities*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015. **89**: p. 627-640.
345. Mayo, C., *Estudio medioambiental de materiales y compuestos avanzados para centrales termosolares de receptor central de torre con almacenamiento térmico*, en *Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2016, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
346. Kruizenga, A.M., D.D. Gill, M.E. LaFord, *Corrosion of high temperature alloys in solar salt at 400, 500, and 680 °C*. 2013, Sandia National Laboratories.
347. Marulanda J.L., J.L. Tristancho, J.L. Remolina, M. Aduljay, *Corrosion en sales fundidas de un acero recubierto mediante rociado térmico por llama*. Prospectiva, 2014. **12**: p. 15-20.
348. Rapp, R.A., *Fundamentals of High-temperature Corrosion*, en *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H.J. Buschow, Editor. 2001, Elsevier: Oxford. p. 3790-3803.

349. Nieto, J., *Estudios de monitorización y control de materiales expuestos en atmósferas de incineradoras y combustión de biomasa*, en *Departamento de Ciencias Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2006, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
350. Fernandez, A.G., H. Galleguillos, F. J. Pérez, *Corrosion Ability of a Novel Heat Transfer Fluid for Energy Storage in CSP Plants*. *Oxidation of Metals*, 2014. **82**(5-6): p. 331-345.
351. Ehrhart, B., D. Gill, *Evaluation of Annual Efficiencies of High Temperature Central Receiver Concentrated Solar Power Plants with Thermal Energy Storage*. *Energy Procedia*, 2014. **49**: p. 752-761.
352. Bradshaw, R.W., *Effect of composition on the density of multi-component molten nitrate salts*, S. Laboratories, Editor. 2009.
353. Zhang, P., J. Cheng, Y. Jin, X. An, *Evaluation of thermal physical properties of molten nitrate salts with low melting temperature*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018. **176**: p. 36-41.
354. Bradshaw, R.W., N.P. Siegel. *Molten Nitrate Salt Development for Thermal Energy Storage in Parabolic Trough Solar Power Systems*. *Energy Sustainability*. 2008. Jacksonville, Florida: ASME.
355. Bradshaw, R.W., *Viscosity of Multi-component Molten Nitrate Salts—Liquidus to 200°C*, Sandia Laboratories, Editor. 2010.
356. Cheng, W.J., C.L. Shao, J.F. Zhou, *Unsteady study of molten salt pump conveying mediums with different viscosities*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019. **137**: p. 174-183.
357. Wang, K.L., X. Li, Y. He, X. Liu, H. Kim, H.B., *Performance Improvement of a Liquid Molten Salt Pump: Geometry Optimization and Experimental Verification*. *Symmetry*, 2019. **11**.
358. Janz, G.J., *Atomic and ionic radii, melting points, and boiling points of single salts and eutectics*, *Molten Salts Handbook*, G.J. Janz, Editor. 1967, Academic Press. p. 1-38.
359. Stern, K.H., *High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions*. 2000. 1-266.